

Solvothermale und mikrowellenunterstützte Synthesen von Zeolithen und Kathodenmaterialien

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

**der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Dresden**

von

Dipl.-Chem. Anett Grigas

geboren am 07. Januar 1985 in Hoyerswerda

Eingereicht am 25.06.2012

Die Dissertation wurde in der Zeit von 09/2008 bis 03/2012
im Institut für Anorganische Chemie angefertigt.

Gutachter: Prof. Dr. Stefan Kaskel (TU Dresden)
Prof. Dr. Wladimir Reschetilowski (TU Dresden)

Tag der Verteidigung: 26.09.2012

Danksagung

Besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Prof. Dr. rer. nat. habil. Stefan Kaskel, für die Bereitstellung und Betreuung der interessanten und abwechslungsreichen Forschungsthemen, die wissenschaftliche Unterstützung und Förderung meiner Arbeit mit wertvollen Diskussionen und Hinweisen sowie für die gewährten Freiräume und das entgegengebrachte Vertrauen während der gesamten Zeit.

Dem gesamten Arbeitskreis und allen Mitarbeitern des Instituts für Anorganische Chemie der TU Dresden danke ich für die tolle, stets kollegiale Arbeitsatmosphäre und die wissenschaftlichen Diskussionen. Insbesondere möchte ich mich bei Dr. Robert Frind und Dipl.-Chem. Franz Schmidt für die Einweisungen in die Testanlagen, Dr. Philipp Wollmann für die IR-Messungen, Dipl.-Ing. Hannelore Dallmann für die thermischen Analysen, Dr. Manuel Weinberger für die galvanostatischen Messungen, Julius Hickl für die Hochdruck- und Wasserdampfphysisorptionsmessungen sowie bei Heidrun Fröde für die vielen schönen Augenblicke und nicht-wissenschaftlichen Gespräche am frühen Morgen bedanken.

Weiterhin möchte ich mich bei Dr. Gudrun Auffermann (MPI Chemische Physik fester Stoffe) für die Anfertigung der Elementaranalysen, bei Dr. Marc Armbrüster und B. Sc. Yuan Luo (MPI Chemische Physik fester Stoffe) für die Messungen der Partikelgrößenverteilung, bei Dr. Maik Göhlich und Dipl.-Ing. (FH) Martin Welz (Technische Chemie TU Dresden) für die TPAD-Messungen und ganz besonders bei Ellen Kern (Physikalische Chemie TU Dresden) für die unzähligen REM-Untersuchungen und die vielen freundschaftlichen Gespräche bedanken.

Allen Projektpartnern, speziell Almuth Gerds (Glatt Systemtechnik GmbH) sowie Ingrid Schulz und Katrin Schönfeld (Fraunhofer IKTS Dresden) danke ich für die gute und erfolgreiche Zusammenarbeit.

Ein großes Dankeschön geht an M. Sc. Tim Biemelt und B. Sc. Herdis Bludau für ihre Arbeit als studentische Hilfskräfte.

Für die finanzielle Unterstützung danke ich der Sächsischen Aufbaubank Dresden und dem Sächsischen Staatministerium für Wirtschaft und Arbeit.

Ganz besonders möchte ich mich bei Daniel, meinen Freunden und meiner Familie für die liebevolle Unterstützung sowie die vielen schönen Momente außerhalb der Universität bedanken.

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation.....	1
2	Stand der Forschung	4
2.1	Zeolithe	4
2.1.1	Grundlagen	4
2.1.2	LiLSX (FAU)	11
2.1.3	ZSM-5 (MFI).....	13
2.1.4	Technische Anwendungsbeispiele	17
2.1.4.1	Druckwechseladsorption (DWA)	17
2.1.4.2	Methanol-To-Olefins (MTO)-Prozess.....	25
2.2	Lithium-Ionen-Batterie	31
2.2.1	Aufbau, Funktionsweise und Komponenten	32
2.2.2	Batteriekenngrößen	36
2.2.3	Lithium-Übergangsmetalloxide	39
2.2.3.1	LiMO_2 ($M = \text{Co, Mn}$)	39
2.2.3.2	LiMPO_4 ($M = \text{Fe, Mn}$).....	43
2.3	Mikrowellensynthesen	44
3	Analysenmethoden.....	47
3.1	Gasadsorption.....	47
3.1.1	Stickstoffphysisorption.....	49
3.1.2	Hochdruckadsorption	52
3.2	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	55
3.3	Elektrochemische Charakterisierung	56
4	Experimenteller Teil	59
4.1	Verwendete Chemikalien und Gase	59
4.2	Synthese und Charakterisierung der Zeolithmaterialien	61
4.2.1	Synthese von LiLSX	61
4.2.2	Adsorptive Charakterisierung von LiLSX (Durchbruchkurven).....	63
4.2.3	Synthese von ZSM-5	65
4.2.4	Katalytische Charakterisierung von ZSM-5 (MTO-Prozess).....	68
4.3	Synthese und Charakterisierung der Kathodenmaterialien	70
4.3.1	Synthese von LiMO_2 ($M = \text{Co, Mn}$).....	70
4.3.2	Synthese von LiMPO_4 ($M = \text{Fe, Mn}$)	71

4.3.3	Elektrodenpräparation und Aufbau der Lithium-Ionen-Batterie.....	72
4.3.4	Elektrochemische Charakterisierung.....	72
4.4	Verwendete Geräte und Einstellungen.....	73
5	Auswertung und Diskussion	78
5.1	LiLSX (FAU).....	78
5.1.1	Untersuchungen zur Synthese von NaKLSX.....	78
5.1.2	Untersuchungen zum Existenzbereich von NaKLSX	79
5.1.3	Untersuchungen zum Lithiumionenaustausch	82
5.1.4	Charakterisierung von LiLSX	84
5.1.5	Charakterisierung der adsorptiven Eigenschaften von LiLSX.....	89
5.2	ZSM-5 (MFI)	94
5.2.1	Untersuchungen zur Synthese von ZSM-5.....	94
5.2.2	Untersuchungen zum Existenzbereich von ZSM-5.....	96
5.2.3	Charakterisierung von ZSM-5.....	103
5.2.4	Charakterisierung der katalytischen Eigenschaften von ZSM-5.....	110
5.3	Lithium-Übergangsmetalloxide	117
5.3.1	Charakterisierung von LiMO_2 ($M = \text{Co}, \text{Mn}$).....	117
5.3.2	Charakterisierung von LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}$)	121
5.3.3	Charakterisierung der elektrochemischen Eigenschaften	124
6	Zusammenfassung	130
7	Ausblick	135
8	Literaturverzeichnis	136
9	Abkürzungsverzeichnis	146
10	Anhang.....	148
	Anhang 1: Untersuchungen zur Synthese von NaKLSX	148
	Anhang 2: Referenz LiLSX	149
	Anhang 3: Durchbruchkurven der LiLSX-Proben	150
	Anhang 4: Untersuchungen zur Synthese von ZSM-5.....	151
	Anhang 5: Untersuchungen zum Existenzbereich von ZSM-5.....	152
	Anhang 6: Referenz ZSM-5	155
	Anhang 7: Umsatzkurven und Selektivitäten der ZSM-5 Proben.....	157
11	Publikationsliste	162

1 Motivation

Die wachsende Weltbevölkerung und die stetigen Entwicklungen in der Industrie benötigen einerseits immer größere Mengen an Grundchemikalien und führen andererseits zu einem ständig steigenden Energiebedarf.

Um der zunehmenden Nachfrage an Grundchemikalien gerecht zu werden, werden große Anstrengungen seitens der chemischen Industrie unternommen, bereits bestehende Prozesse effizienter zu nutzen oder neue Verfahren zu entwickeln, die zugleich zuverlässig, sicher und kostengünstig sind.

Reiner Sauerstoff beispielsweise wird für industrielle Oxidations-, Verbrennungs- und Heizprozesse, in der Medizin und in der Luft- und Raumfahrt in großem Umfang verwendet. In Anbetracht dessen, dass Sauerstoff in elementarer Form nur in der Natur als Bestandteil der Luft vorkommt, muss dieser für die technischen Anwendungen gewonnen werden. Die Sauerstoffgewinnung erfolgt durch Luftzerlegung und wird kommerziell in kryogenen Anlagen (Linde-Verfahren)^[1] oder auf der Basis von Druckwechseladsorption (PSA-, VSA-Anlage)^[2] durchgeführt. Während die kryogene Gastrennung aus ökonomischen Gründen ausschließlich für hohe Durchsatzmengen und für hohe Gasreinheiten Verwendung findet, wird für die Herstellung kleinerer Mengen oder für die Sauerstoffanreicherung bis zu einer Reinheit von $\leq 95\%$ die Druckwechseladsorption bevorzugt eingesetzt. Als stickstoffselektive Adsorptionsmittel haben sich die lithiumhaltigen X-Zeolithe, insbesondere der LiLSX, erwiesen.^[3]

Ebenfalls von Relevanz für die chemische Industrie sind die Grundchemikalien Ethen und Propen. Diese werden in sehr großen Mengen zu den Kunststoffen Polyethylen und Polypropylen weiterverarbeitet. Großtechnisch wird Ethen zusammen mit Propen durch das Cracken (thermisch, katalytisch) von Erdölbestandteilen hergestellt. Aufgrund der steigenden Erdölpreise und den knapper werdenden Erdölreserven wurden alternative Prozesse für die Herstellung der Olefine entwickelt.^[4] Eine Möglichkeit ist der MTO-Prozess (Methanol-To-Olefins), der die Nutzung einer wesentlich breiteren Rohstoffbasis ermöglicht. Aus Erdgas, Kohle oder Biomasse lässt sich über Synthesegas (CO , H_2) Methanol herstellen, welches im MTO-Prozess an sauren Zeolithkatalysatoren zu kurzkettigen Olefinen umgesetzt wird. Diese können in Sekundärreaktionen zu höheren Olefinen, Paraffinen und Aromaten weiterreagieren. In der Industrie haben sich für den MTO-Prozess die Katalysatorsysteme ZSM-5 und SAPO-34 durchgesetzt, die sich jedoch in ihren Katalysatoraktivitäten und Produktselektivitäten unterscheiden.^[5]

Wie diese Anwendungsbeispiele zeigen, nehmen die zeolithischen Materialien als Katalysatoren eine bemerkenswerte Stellung bei verschiedenen industriellen Prozessen ein. Besonders ihre hohe mechanische und thermische Stabilität sowie ihr einheitliches Porensystem machen die Zeolithe attraktiv für eine Vielzahl von Verfahren in der chemischen Industrie (z. B. Stofftrennung, Katalyse).^[6] Dabei bestimmt vor allem die Geometrie und die innere Struktur des eingesetzten Zeoliths die Effektivität, Selektivität und Geschwindigkeit des durchzuführenden Prozesses.

Bei Betrachtung der Energieversorgung lag diese 2008 nach den Angaben der International Energy Agency (IEA) weltweit bei 12.271 Mio. Tonnen Öläquivalent, wobei mit 81,3 % Erdgas, Kohle und Erdöl die Hauptenergieträger darstellten.^[7] Im Vergleich dazu betrug der Energieverbrauch 1980 lediglich 7.229 Mio. Tonnen Öläquivalent und wurde zu 84,8 % von den Hauptenergieträgern getragen. Diese Tendenzen verdeutlichen, dass die fossilen Energiequellen den steigenden Energiebedarf perspektivisch nicht abdecken können, sodass alternative und nachhaltige Energiequellen zunehmend an Bedeutung gewinnen. Neben der Kernenergie liegt der Fokus, auch im Zuge eines steigenden Umweltbewusstseins innerhalb der Industrie, Politik und Bevölkerung, auf einer sauberen und effizienten Umwandlung sowie Speicherung elektrischer Energie aus erneuerbaren Energiequellen (Photovoltaik, Geothermie, Solar-, Wind- und Meeresenergie, Biomasse, Biogas). Die Entwicklung neuer Technologien zur Speicherung der aus erneuerbaren Quellen gewandelten Energie orientiert sich konkret an den für die geplanten Anwendungen gesetzten Anforderungen entsprechend ihres physikalischen Energiezustands (elektrische, mechanische und elektrochemische Energie).^[8] Für die Speicherung der elektrischen Energie in Form von elektrochemischer Energie sind leistungsfähige, sichere und kostengünstige Batteriesysteme bzw. Akkumulatoren von größter Bedeutung. Unter den in Frage kommenden Batteriesystemen besitzt die Technologie der Lithium-Ionen-Batterie das höchste Entwicklungspotential in Bezug auf diese Anwendungen, weil sie eine hohe Energie-/Leistungsdichte und Langlebigkeit mit einer geringen Größe und geringem Gewicht kombiniert. Aus diesem Grund werden Lithium-Ionen-Batterien bereits in den Bereichen der Telekommunikation und Unterhaltungselektronik, wie beispielsweise in Mobiltelefonen oder Laptops, aber auch in Elektrowerkzeugen erfolgreich verwendet. Im Zuge der Weiterentwicklung und aufgrund der zunehmenden Miniaturisierung elektrischer Geräte nimmt die Bedeutung an nanostrukturierten Materialien zu, die sich durch kurze, schnelle Transportwege auszeichnen und dadurch hohe Energie- und Leistungsdichten ermöglichen. Die zukünftigen Anwendungen der Lithium-Ionen-Batterien werden hingegen im Automobilbereich sowie in großen, stationären Energiespeichern liegen. Hierfür müssen

die Batterien allerdings für einen langfristig angelegten Markterfolg in Richtung höherer Leistung, verbesserter Sicherheit, längerer Lebensdauer sowie vor allem geringerer Kosten weiterentwickelt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden aufgrund der vorgestellten, aktuellen Thematiken zwei Schwerpunkte behandelt.

Zum einen wurden die zeolithischen Materialien LiLSX und ZSM-5 synthetisiert, wobei in methodischen Untersuchungen die Einflüsse auf die Kristallinität, Partikelmorphologie, Partikelgröße und spezifische Oberfläche durch Variation der Syntheseparameter erfasst wurden. Obwohl die Anwendungsgebiete unterschiedlich sind, ist der Materialgruppe gemeinsam, dass sich durch hydrothermale und mikrowellenunterstützte Kristallisation Partikelgrößen gut steuern lassen. Dies war das primäre Ziel der präparativen Arbeit. Des Weiteren wurden die Materialien hinsichtlich ihrer adsorptiven und katalytischen Eigenschaften in geeigneten Testprozessen (PSA, MTO) im Labormaßstab untersucht und bewertet. Zum anderen wurden verschiedene Lithium-Übergangsmetalloxide, die als Kathodenmaterialien in Lithium-Ionen-Batterien zum Einsatz kommen, im Hinblick auf die Partikelgröße unter Verwendung der hydrothermalen und mikrowellenunterstützten Methode synthetisiert und elektrochemisch charakterisiert.

Die chemische Charakterisierung aller synthetisierten Materialien wurde mithilfe geeigneter festkörperanalytischer Methoden durchgeführt.

2 Stand der Forschung

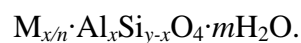
2.1 Zeolithe

2.1.1 Grundlagen

Definition und Struktur

Den Namen Zeolith prägte 1756 der schwedische Mineraloge *Axel Fredrick Cronstedt* aus dem griechischen *zeo* (sieden) und *lithos* (Stein). Diese Bezeichnung geht auf seine Beobachtung zurück, dass das Mineral beim Erhitzen anfang zu brodeln und zu schäumen und somit den Anschein eines siedenden Steins erweckte.^[9]

Zeolithe sind kristalline, natürlich vorkommende oder künstlich hergestellte, hydratisierte Alumosilikate mit charakteristischen Gerüststrukturen. Das Gerüst setzt sich dabei aus $(\text{SiO}_{4/2})^-$ - und $(\text{AlO}_{4/2})^-$ -Tetraedern als primäre Baueinheiten zusammen, die in alle drei Raumrichtungen über die Sauerstoffatome miteinander eckenverknüpft sind. Auf verschiedene Weise können diese Tetraeder zu sekundären Baueinheiten (engl. Secondary Building Units, SBU) zusammengesetzt werden, die sich ihrerseits wiederum zu tertiären Strukturen unterschiedlicher Art zusammenlagern. Dadurch entstehen im Gerüst offene Hohlräume in Form von Poren bzw. Käfigen und Kanälen, die in der Regel von austauschbaren Extragerüstkationen M^{n+} und Wassermolekülen besetzt sind. Die Extragerüstkationen, bei denen es sich beispielsweise um Kationen der Alkali- oder Erdalkalimetalle, Protonen oder Ammoniumionen handelt, kompensieren dabei die durch die $(\text{AlO}_{4/2})^-$ -Tetraeder hervorgerufene negative Gerüstladung, sodass die allgemeine Summenformel für die chemische Zusammensetzung der Zeolithe wie folgt lautet:



Hierbei gibt n die Ladung des Extragerüstkations und m die Anzahl der Wassermoleküle an. Der Quotient $(y-x)/x$ repräsentiert das Si/Al-Verhältnis, welches nach der von *Loewenstein* aufgestellten Regel nur Werte ≥ 1 annehmen kann.^[10] Dementsprechend können niemals zwei Aluminiumatome über ein verbrückendes Sauerstoffatom miteinander verbunden sein.

Die Größe und Form der in der Gerüststruktur vorhandenen Hohlräume hängen von der Verknüpfung der Sekundärstruktur, dem Si/Al-Verhältnis, der Art der Extragerüstkationen und dem Grad der Substitution von Aluminium und Silizium durch andere Elemente ab,

wodurch für die Gruppe der Zeolithe eine große Anzahl verschiedener Strukturtypen resultiert.^[11]

Die Zeolithe werden anhand ihrer Porengröße und des vorhandenen Kanalsystems, die aus dem streng periodischen Aufbau des Gerüsts resultieren, eingeteilt. Bezüglich der Porengröße werden kleinporige (8-Ring-Pore), mittelporige (10-Ring-Pore), großporige (12-Ring-Pore) und extra-großporige Zeolithe (14-Ring-Pore) unterschieden (Abbildung 1). Entsprechend des Kanalsystems erfolgt die Gliederung in eindimensionale (Faserzeolithe), zweidimensionale (Blätterzeolithe) und dreidimensionale Kanäle (Würfelzeolithe). Weitere Möglichkeiten stellen die Verknüpfungsarten der Sekundärbausteine und die Art der Extragerüstkationen dar.

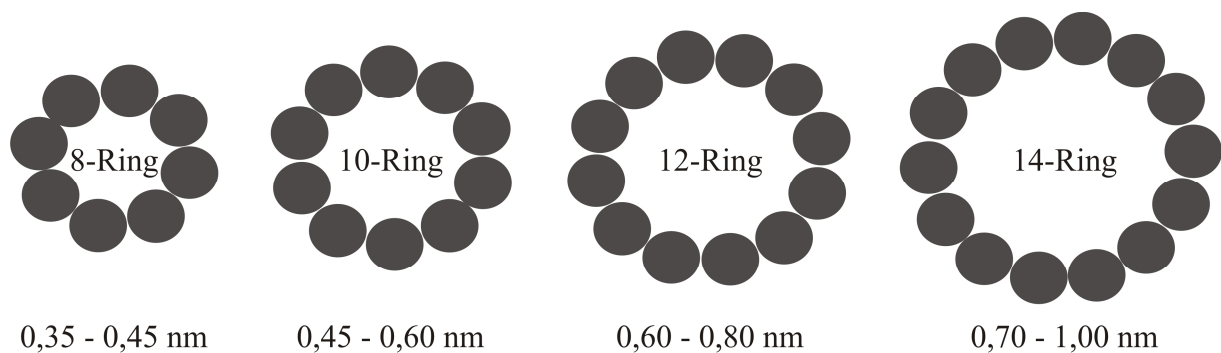


Abbildung 1: Einteilung der Zeolithe nach ihrer Porengröße; Kreis = Tetraedereinheit.^[12]

Nomenklatur

Aufgrund der Vielfalt an Zeolith-Gerüststrukturen ist eine triviale systematische Nomenklatur schwierig. Einen Vorschlag für die Nomenklatur von natürlichen und synthetischen Zeolithen veröffentlichte die IUPAC im Jahr 1979.^[13] Während die natürlichen Zeolithe entsprechend ihres Minerals benannt und in sieben Gruppen eingeteilt werden, erfolgt die Nomenklatur der synthetischen Zeolithe auf recht individuelle Art und Weise: Hierzu werden Kürzel aus Buchstaben und/oder Zahlen (z. B. ZSM-5, VPI-9) verwendet, die meist Rückschlüsse auf die Forschergruppe oder die Firma zulassen. Diese Nomenklatur wird bis heute angewendet.

In den letzten Jahren wurde der terminologische Begriff Zeolith erweitert, der über die klassische Einteilung in der Mineralogie hinausreicht und 2001 von der IUPAC vorgeschlagen wurde.^[14] Zusätzlich werden jetzt alle Materialien erfasst, die aus einem anorganischen Gerüst mit Tetraederbausteinen aufgebaut sind und Porendurchmesser zwischen 0,3 und < 50 nm besitzen, wie es beispielsweise beim rein silikatischen MCM-41^[15] der Fall ist. Die einzige Voraussetzung ist, dass die Poren geordnet vorliegen und zugänglich sind.

Für eine Vereinheitlichung der Nomenklatur werden die verschiedenen Strukturtypen durch die IZA eingeteilt und sowohl im Internet^[16] als auch im Buch *Atlas of Zeolite Framework Types*^[11] veröffentlicht. Hierfür verwendet die IZA einen Dreibuchstabencode (z. B. FAU für die Faujasit-Struktur), wobei die genaue elementare Zusammensetzung, Symmetrie und Dimension der Elementarzelle nicht berücksichtigt wird. Dies bedeutet, dass verschiedene Zeolithe allein aufgrund ihrer Gerüststrukturen unter dem gleichen Buchstabencode zusammengefasst werden. Die aktuelle Datenbank^[16] (Stand: 14.12.2011) der bisher bekannten Zeolithe umfasst insgesamt 201 Strukturtypen.

Synthese

Seit Anfang der 1950er Jahre werden Zeolithe nach dem Vorbild der Natur synthetisch im Labor hergestellt, in der Hoffnung, die chemisch-physikalischen Eigenschaften der natürlich vorkommenden Zeolithe durch eine gezielte Synthese zu verbessern.

Die Synthese erfolgt dabei aus stark alkalischen, wässrigen Lösungen, die reaktionsfähige Silizium- und Aluminiumverbindungen enthalten. Um solche Reaktionsmischungen zu erhalten, gibt es drei bekannte Möglichkeiten. Die erste Möglichkeit ist die Umsetzung des natürlichen Zeoliths mit Wasser oder Salzlösungen bei verschiedenen pH-Werten, wobei der natürliche Zeolith gereinigt wird. Eine zweite Möglichkeit stellt die Umsetzung von festen Kieselsäuregelen als Keimbildner mit alkalischen, aluminiumhaltigen Lösungen dar. Die dritte Möglichkeit ergibt sich aus dem Zusammengeben von wässrig-alkalischen silikat- und aluminiumhaltigen Lösungen. Als Siliziumquellen dienen Siliziumverbindungen (z. B. TEOS oder Wasserglas) oder amorphes Siliziumdioxid in fester (Kieselgel) und kolloider Form (Kieselso). Häufig eingesetzte Aluminiumquellen sind Natriumaluminat, Aluminiumsalze oder Aluminiumhydroxid. Ebenfalls können für die Zeolithsynthesen weitere gerüstbildende Elemente wie Titan, Bor oder Germanium verwendet werden.

Grundlage für die Synthese eines Zeoliths ist die Bildung eines reaktionsfähigen Gels, das im Autoklav hydrothermal umgesetzt wird. Die Kristallisation des Zeoliths ist stark temperaturabhängig und erfolgt in der Regel zwischen 60 °C und 200 °C. Des Weiteren beeinflusst die Temperatur die Kristallisationszeit, die je nach Zeolith-Typ zwischen einigen Stunden und mehreren Wochen betragen kann. Welcher Zeolith sich aus dem Synthesegel bildet, hängt von verschiedenen Faktoren ab, die im Folgenden kurz erläutert werden sollen. Der wichtigste Faktor ist die Zusammensetzung des Synthesegels. So ist es durch Variation der molaren Verhältnisse der Ausgangsprodukte bei einem Reaktionssystem mit identischen Komponenten möglich, unterschiedliche Zeolithe zu synthetisieren. Weiterhin spielt die

Konzentration der einzelnen Edukte eine Rolle, da diese die Keimbildung und die Kristallwachstumsgeschwindigkeit beeinflusst. Ein weiterer strukturbestimmender Parameter ist die Reaktivität der eingesetzten Siliziumquelle. Mit reaktiven Edukten hoher spezifischer Oberflächen, wie z. B. Kieselsäure, lassen sich Zeolithe einfacher und in kürzerer Reaktionszeit herstellen. Bei weniger reaktionsfähigen Edukten muss vor der Kristallisation eine Gelreifung bei niedrigeren Temperaturen als der Kristallisationstemperatur erfolgen. Alternativ zur Gelreifung kann durch Zugabe von Kristallkeimen zu dem Synthesegel die Reaktivität erhöht werden. Die sich bildende Zeolithstruktur ist weiterhin von der Art des verwendeten Kations abhängig. Beispielsweise resultiert durch den Austausch der Natriumionen gegen Kaliumionen in dem Synthesegel für Zeolith Y der Zeolith L. Zahlreiche neue Zeolithstrukturen können durch die Zugabe von organischen Molekülen realisiert werden.^[12] Dabei werden die Alkalikationen teilweise durch diese Additive substituiert und fungieren ihrerseits im Gitter als Templat (Templateffekt), indem sie bedingt durch ihre Größe und Gestalt die Porengröße und deren Form im Zeolith vorgeben. Die organischen Moleküle werden in der Regel im Nachgang durch thermische Behandlung des Zeoliths entfernt, weil sie aufgrund ihrer Molekülgröße für einen Ionenaustausch nicht zugänglich sind. Ein weiterer Faktor für die Strukturbildung stellt das Einwirken von äußeren Einflüssen (z. B. Rühren) dar, die zu Störungen des Kristallisationsvorgangs führen können.

Die unterschiedlichen Synthesevorschriften, deren Verifizierung durch unabhängige Forschergruppen erfolgt, werden durch die IZA im Internet^[16] und in dem Buch *Verified Syntheses of Zeolitic Materials*^[17] veröffentlicht und stetig aktualisiert.

Die während der Synthese ablaufenden Teilschritte für die Bildung des Zeoliths aus der flüssigen Reaktionsmischung sind in Abbildung 2 dargestellt. Zu Beginn werden in der stark basischen Reaktionslösung bei Raumtemperatur durch Hydrolyse der Silizium- und Aluminiumverbindungen anionische Monomere (z. B. $\text{Si}(\text{OH})_3\text{O}^-$) gebildet, welche im Anschluss durch Kondensation eine Gelphase ausbilden, die im Gleichgewicht mit den monomeren Einheiten in der flüssigen Phase steht. Mit zunehmender Reaktionszeit werden durch weitere Kondensationsreaktionen verzweigte, hochmolekulare Alumosilikatcluster gebildet. Wird die Temperatur des Gels auf die Kristallisationstemperatur erhöht, zerfallen die hochmolekularen Cluster, wodurch die Konzentration an monomeren und dimeren Einheiten ansteigt. Durch die Übersättigung der flüssigen Phase mit den niedermolekularen Einheiten setzt die Bildung von Kristallkeimen ein, die anschließend durch Aufwachsen zum

vollständig kristallisierten Zeolithmaterial führen. Die Zeolithsynthese ist demzufolge ein kinetisch kontrollierter Prozess.

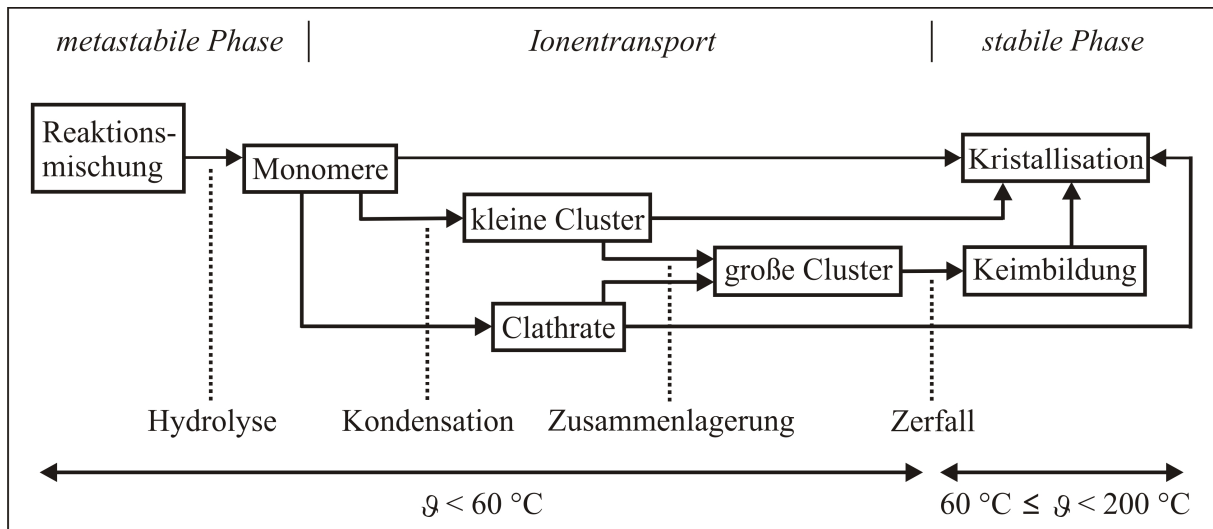


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Zeolithbildung.^[12]

Zeolithe können durch Ionenaustausch oder chemische Behandlung entsprechend ihrer Anwendung modifiziert werden, mit dem Ziel, die katalytischen und adsorptiven Eigenschaften zu verändern sowie die thermische, chemische und hydrothermale Beständigkeit der Zeolithstruktur zu erhöhen.^[18]

Mithilfe des Ionenaustauschs bzw. durch Adsorption von Metallprecursoren und deren anschließender Zersetzung können Metallpartikel (Übergangsmetalle, Edelmetalle) gezielt in die Hohlräume eingebracht werden, um zusätzlich katalytisch aktive Zentren zu generieren.

Die chemische Behandlung des Zeoliths mit Mineralsäuren erzeugt in der Struktur katalytisch aktive, stark saure Zentren (Protonenform). Säurestabile Zeolithe, d. h. SiO_2 -reich (hohes Si/Al-Verhältnis), können direkt umgesetzt werden, während die säurelabilen Zeolithe über den Weg des Ammoniumaustauschs und anschließender thermischer Behandlung verlaufen. Gleichzeitig wird bei der chemischen Behandlung der Zeolith dealuminiert, d. h. SiO_2 -reicher, was wiederum die Struktur stabilisiert. Die Dealuminierung der Zeolithe kann ebenso mit Fluorgas, organischen Komplexbildnern (z. B. EDTA), Ammoniumhexafluorosilikat oder Siliziumhalogeniden erreicht werden.

Eigenschaften und Anwendungen

Zeolithe besitzen zumeist ein mikroporöses Gerüst (Porendurchmesser $< 2\text{ nm}$) mit hohen spezifischen Oberflächen, Porenvolumina zwischen $0,1\text{ cm}^3/\text{g}$ und $0,35\text{ cm}^3/\text{g}$ und einem einheitlichen Porensystem. Sie sind ökologisch unbedenklich, nicht entflammbar sowie mechanisch und thermisch stabil (z. T. bis zu $800\text{ }^\circ\text{C}$). Des Weiteren sind sie chemisch sehr beständig, wobei starke Mineralsäuren und Basen, die zur Auflösung der Gerüststruktur führen, die Ausnahmen bilden. Ihre Härte liegt im Bereich von $3,5 - 5,5$ Mohs, die kristallografische Dichte zwischen $2,0\text{ g/cm}^3$ und $2,5\text{ g/cm}^3$.

Die natürlich vorkommenden Zeolithe werden hauptsächlich in den Bereichen verwendet, bei denen keine hohe Reinheit des Materials erforderlich ist, wie beispielsweise in der Landwirtschaft etwa zur Bodenverbesserung oder bei der Düngemittelherstellung, aber auch in der Papierindustrie als Füllstoff und in der Baustoffindustrie. Weiterhin werden die Minerale zur Entfernung der für Fische giftigen Ammoniumionen aus Abwässern oder zur Entfernung von ^{137}Cs bzw. ^{90}Sr aus nuklear belasteten Abwässern eingesetzt.^[19]

Seit Mitte des letzten Jahrhunderts werden die synthetischen Zeolithmaterialien aufgrund ihrer Eigenschaften und Wandlungsfähigkeit in vielen technischen Prozessen verwendet und bieten viele Anwendungsmöglichkeiten.^[6,18,20]

Eine häufig genutzte Eigenschaft der Zeolithe ist neben der hohen inneren Oberfläche ihr einheitliches Porensystem, deren Porengrößen mit den Moleküldurchmessern einfacher Kohlenwasserstoffe vergleichbar sind und im Bereich zwischen $0,3\text{ nm}$ und 1 nm liegen.^[21]

Das Porensystem besitzt somit eine Siebwirkung, was eine selektive Trennung von chemischen Substanzen basierend auf der Molekülgröße ermöglicht, wodurch die Zeolithe in die Gruppe der Molekularsiebe einzugliedern sind. Die Hauptanwendung für diesen selektiven Effekt ist die Trennung von *n*- und *iso*-Paraffinen am 5A-Zeolith, wobei die verzweigten *iso*-Paraffine nicht adsorbiert werden. Die Trennung von Molekülgemischen mit gleich großen kinetischen Durchmessern ist aufgrund der unterschiedlich starken Wechselwirkungen der Moleküle mit dem Adsorbens ebenfalls möglich. Dieser Effekt wird beispielsweise bei der Luftzerlegung, der Abtrennung von Olefinen aus gesättigten Kohlenwasserstoffen oder zur Trennung von Olefinen genutzt. Weitere adsorptionstechnische Anwendungen erfolgen vor allem in der petrochemischen Industrie und in Raffinerien, wo es auf eine intensive Trocknung und/oder Reinigung von Gasen oder Flüssigkeiten ankommt. Trocknungsprozesse sind zum Beispiel notwendig bei der Verflüssigung von Erdgas, bei

Spaltgasen aus der Erdöldestillation oder bei der Ansaugluft für Luftzerlegungsanlagen. Außerdem werden Zeolithe für die Trocknung von Luft oder Gasen in Isolierglasscheiben oder von Kältemitteln in Kühl- und Klimageräten verwendet. Neben dem Einsatz als Trocknungsmittel sind die Reinigungsprozesse vor allem bei Erdgas und technischen Gasen von großer Bedeutung, wo Spuren von Verunreinigungen wie z. B. Kohlendioxid, Alkohole, Schwefelverbindungen, Kohlenwasserstoffe, Stickstoff oder Sauerstoff entfernt werden. Zeolithe werden wegen ihrer großen Affinität zu Wasser und der damit verbundenen Adsorptionswärme alternativ als Energiespeicher verwendet. Beispiele dafür sind die Latentwärmespeicher oder das selbstkühlende Bierfass.^[22]

Ein weiteres Anwendungsfeld der Zeolithe ist der Einsatz als Ionenaustauscher. Die im Porenraum vorhandenen Extragerüstkationen gleichen die negative Ladung des Gerüsts aus und sind in der Regel leicht beweglich und dementsprechend leicht austauschbar. Durch den Austausch mit anderen Kationen wird der effektive Porendurchmesser verändert, was bei der Gastrennung oder Adsorption genutzt wird. Die Hauptanwendung der Zeolithe als Ionenaustauscher stellt jedoch der Einsatz im Waschmittel als Phosphatersatzstoff dar. Hierzu werden bevorzugt SiO_2 -arme Zeolithe (hauptsächlich Zeolith A) verwendet, wodurch das Waschwasser enthärtet und die Gewässer-Eutrophierung gesenkt wird.^[23]

Ein an Bedeutung stetig wachsendes Anwendungsgebiet der Zeolithe ist die Verwendung als formselektiver Katalysator in der Petrochemie und Raffinerietechnik. Die katalytische Aktivität beruht dabei entweder auf den aciden Zentren innerhalb der zeolithischen Hohlräume oder auf den durch die Zeolithmodifikation eingebrachten Metallpartikeln. In den verschiedenen kommerziellen Prozessen haben sich die Zeolithe X, Y, Mordenit und ZSM-5 etabliert. Der größte Verbrauch liegt beim katalytischen Cracken höhersiedender Erdölfraktionen zur Herstellung von Benzin (FCC-Verfahren, engl. Fluid Catalytic Cracking). Weitere bedeutende Prozesse, in welchen Zeolithe Anwendung finden, sind beispielsweise das Hydrocracken zur Gewinnung von Leichtbenzin mit hoher Oktanzahl, das katalytische Dewaxing von Paraffinen, die Dehydratation von Alkoholen zu Alkenen, die Alkylierung von Aromaten, die Isomerisierung von *n*-Paraffinen für Treibstoffe oder Aromaten sowie die Umwandlung von Methanol in Benzin (MTG-Prozess). Seit einiger Zeit finden Zeolithe auch Verwendung bei der Abgasreinigung (DeNO_x-Prozess) oder bei der Herstellung von Feinchemikalien, Propenoxid und Niedrigtemperaturasphalt.

2.1.2 LiLSX (FAU)

LiLSX (engl. Lithium Low Silica X) mit der Summenformel $[\text{Li}_{96}][\text{Si}_{96}\text{Al}_{96}\text{O}_{384}]$ ist ein Vertreter der synthetischen Zeolithe vom Strukturtyp Faujasit (FAU) (Abbildung 3). Das Grundelement ist die Sodalitheinheit oder β -Käfig $[4^6 6^8]$, ein aus 24 $(\text{SiO}_{4/2})^-$ - bzw. $(\text{AlO}_{4/2})^-$ -Tetraedern bestehender Kuboktaeder. Die tetraedrische Verknüpfung der Sodalitheinheiten untereinander über hexagonale Prismen $[4^6 6^2]$ (Doppelsechsringe) bildet eine diamant-ähnliche Packung mit der Stapelfolge ABCABC, wodurch ein dreidimensionales Porensystem resultiert. Dabei bilden jeweils zehn Sodalitheinheiten einen sogenannten Superkäfig aus, der über vier, tetraedrisch-orientierte 12-Ring-Poren zugänglich ist. Innerhalb der Struktur ist jeder Superkäfig mit vier weiteren Superkäfigen verbunden. Der Durchmesser der 12-Ring-Poren beträgt 0,74 nm, der Innenraum der Superkäfige hat einen Durchmesser von 1,3 nm.

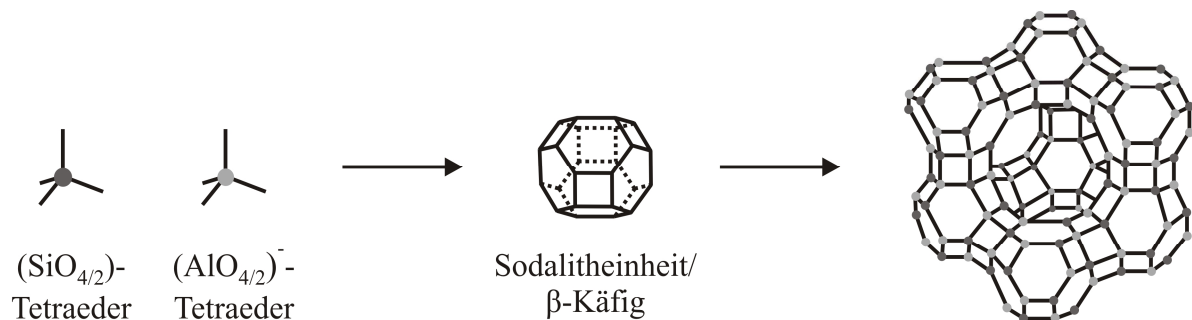
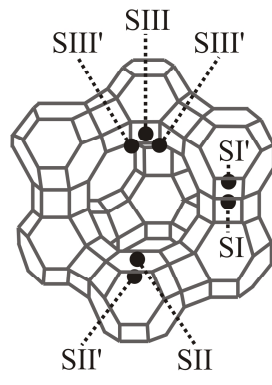


Abbildung 3: Struktureller Aufbau von LiLSX (FAU).^[24]

Die Kationen im LiLSX können, wie in Abbildung 4 dargestellt, an sechs verschiedenen Positionen lokalisiert sein. Dabei koordinieren die Lithiumionen mit den Sauerstoffatomen des Gerüsts bevorzugt in den Positionen SI' und SII. Diese sind dadurch vollständig besetzt und blockieren die Belegung der Positionen SI und SII'. Das verbleibende Drittel an Kationen befindet sich im dehydratisierten Zeolith an Position SIII,^[25] während in der hydratisierten Form die Kationen die energetisch gleichwertigen Stellen SIII und SIII' einnehmen.^[26] An diesen Positionen sind die Quadrupolwechselwirkungen der Lithiumionen und die Abschirmung dieser durch die Sauerstoffatome gering, was zu einer hohen Mobilität der Kationen führt. Aufgrund dessen und durch die hohe Affinität des Zeoliths zu Wasser verdrängen im hydratisierten Zustand die Wassermoleküle die Lithiumionen von der SIII- auf die SIII'-Position. Dabei nimmt die Anzahl der Lithiumionen auf Position SIII mit steigendem Wassergehalt im LiLSX ab.



Position	Anzahl pro Elementarzelle	Positionsbeschreibung
SI	-	im Zentrum vom hexagonalen Prisma
SI'	32	in Sodalitheinheit vor der Sechseckfläche, die zum hexagonalen Prisma führt
SII	32	im Superkäfig vor der Sechseckfläche, die zur Sodalitheinheit führt
SII'	-	in Sodalitheinheit vor der Sechseckfläche, die zum Superkäfig führt
SIII	} 32	im Superkäfig vor der Quadratfläche, die zur Sodalitheinheit führt
SIII'		im Superkäfig an den Ecken der Quadratfläche, die zur Sodalitheinheit führt

Abbildung 4: Verteilung und Beschreibung der Kationenpositionen im LiLSX.^[26]

LiLSX kristallisiert in der kubischen Raumgruppe $Fd\bar{3}$ (Nr. 203) mit dem Zellparameter $a = 25,6957 \text{ \AA}$ ^[16] und zeigt in einem Temperaturbereich von $-53 \text{ °C} \leq \vartheta \leq -43 \text{ °C}$ eine Phasenumwandlung in die orthorhombische Raumgruppe $Fddd$.^[25]

Synthetisch wird LiLSX nach der von *Kühl* postulierten Methode hergestellt.^[27] Dabei wird zunächst in einer Sol-Gel-Reaktion und anschließender hydrothormaler Behandlung NaKLSX synthetisiert, welches im Anschluss mehrfach mit konzentrierter, wässriger LiCl-Lösung zum Austausch der Kationen versetzt wird. Je nach Anzahl der Ionenaustauschschritte kann der erhaltene LiLSX ein Lithiumgehalt von bis zu 99,5 % erreichen.

Mit LiLSX, welcher sich durch seinen hohen Lithiumanteil und ein Si/Al-Verhältnis von eins auszeichnet, ist ein Material entdeckt worden, welches eine außerordentlich gute Adsorptionskapazität und -selektivität für Stickstoff aufweist. Daher wird LiLSX ausschließlich bei der adsorptiven Luftzerlegung zur Gewinnung von Sauerstoff nach dem Druckwechselverfahren eingesetzt und stellt ein wichtiges industriell genutztes Material dar.^[3]

Zum LiLSX isotype Materialien sind das in der Natur vorkommende Mineral Faujasit ($\text{Si/Al} \approx 2,3$), welches 1842 von *Damour* entdeckt und zu Ehren des französischen Geologen und Vulkanologen *Barthélemy Faujas de Saint-Fond* (1741 – 1819) benannt wurde, sowie die synthetischen Zeolithe X ($1,1 \leq \text{Si/Al} \leq 1,5$) und Y ($\text{Si/Al} > 1,5$).

LiLSX für die Sauerstoffgewinnung durch Luftzerlegung

Die Hauptanwendung von LiLSX liegt, wie bereits erwähnt, im Bereich der Sauerstoffgewinnung bzw. -anreicherung vor allem für den industriellen und medizinischen Sektor.

Reiner Sauerstoff wird durch die Zerlegung von Luft in Druckwechseladsorptionsanlagen (vgl. Kapitel 2.1.3.1) gewonnen. Dabei basiert die adsorptive Luftzerlegung auf der starken Wechselwirkung der Stickstoffmoleküle mit den Kationen in den Zeolithporen, die durch das Quadrupolmoment des Stickstoffs hervorgerufen wird.^[28] Als Adsorbentien haben sich für die Luftzerlegung lithiumausgetauschte X-Zeolithe, wie z. B. LiCaX oder LiX etabliert.^[29,30]

Diese zeigen gegenüber der Natriumform eine deutlich höhere Stickstoffselektivität und -kapazität aufgrund der unterschiedlichen Ionenradien. Durch die Verwendung von LiLSX konnte nochmals eine Erhöhung der Stickstoffselektivität erreicht werden, da LiLSX das kleinste Si/Al-Verhältnis der X-Zeolithe aufweist und daher die größtmögliche Menge an Lithiumionen besitzt. Untersuchungen zur selektiven Stickstoffadsorption zeigten, dass mit steigendem Lithiumgehalt die Kapazität und Selektivität zunimmt. Dies ist auf die Lithiumionen an der Position SIII in der Zeolithstruktur zurückzuführen (vgl. Abbildung 4), da nur diese mit dem Stickstoff interagieren können. Während die Kationen in der SI'-Position aufgrund des Sodalithkäfigs für das Stickstoffmolekül unzugänglich sind, sind die Kationen an der SII-Stelle zu stark durch die umgebenden Sauerstoffatome abgeschirmt.^[31]

In Bezug auf den Adsorptionsprozess resultiert aus dem hohen Anteil an Lithiumionen im LiLSX eine bessere Trennleistung sowie ein geringerer Energiewert, sodass LiLSX bis heute das beste Adsorbens für die Luftzerlegung ist.^[32,33]

2.1.3 ZSM-5 (MFI)

ZSM-5 (engl. Zeolite Socony Mobil-Five) ist ein siliziumreicher, synthetischer Zeolith mit der Summenformel $[H_n][Si_{96-n}Al_nO_{192}]$ und wird dem Strukturtyp MFI (engl. Mobil Five) zugeordnet. Sowohl der Name ZSM-5 als auch der Buchstabencode der Strukturklasse MFI gehen auf eine interne Bezeichnung durch die Firma Mobil zurück, die diesen Zeolith erstmals synthetisierte.

In Abbildung 5 ist der strukturelle Aufbau von ZSM-5 dargestellt. Der Grundbaustein ist die Pentasileinheit $[5^8]$, ein aus 14 Tetraedern bestehendes Polyeder von 8 Fünfringen. Die Polyeder bilden über Kantenverknüpfung sogenannte Pentasilketten aus, die wiederum durch weitere Verknüpfungen Schichtstrukturen mit Poren aus jeweils 10 Tetraederbausteinen und Abmessungen von $0,53 \cdot 0,56$ nm bilden. Durch die räumliche Verknüpfung der Schichten

entsteht ein dreidimensionales Porensystem, welches durch geradlinige und sich senkrecht kreuzende, zickzackförmig verlaufende Kanäle ($0,51 \cdot 0,55 \text{ nm}$) gekennzeichnet ist.^[34,35]

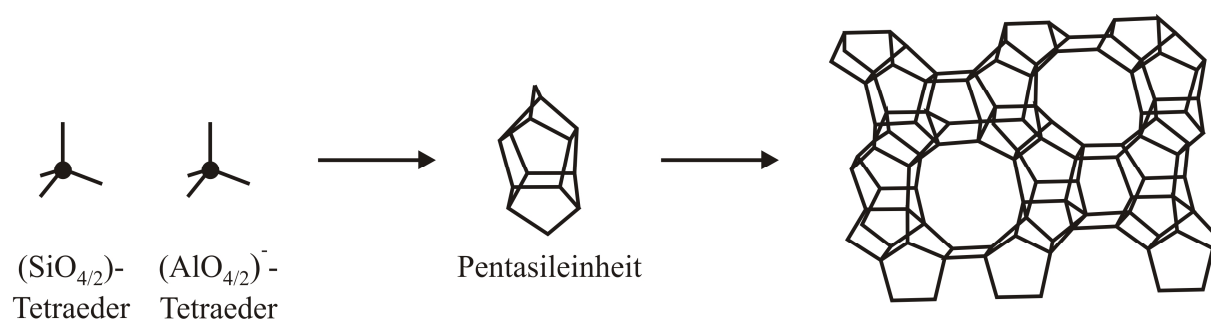


Abbildung 5: Struktureller Aufbau von ZSM-5 (MFI), Blickrichtung (010).^[24]

ZSM-5 kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62) mit den Zellparametern $a = 20,1 \text{ \AA}$, $b = 19,9 \text{ \AA}$ und $c = 13,4 \text{ \AA}$.^[16] Des Weiteren ist eine reversible Symmetrienumwandlung in die monokline Raumgruppe $P2_1/n$ bekannt, welche mit einer minimalen Veränderung in den Zellparametern einhergeht und unterhalb von $65 \text{ }^\circ\text{C}$ zu beobachten ist oder durch andere Syntheseparameter, wie beispielsweise durch Kalzinieren oder ein sehr hohes Si/Al-Verhältnis, hervorgerufen wird.^[36,37]

Die erste Synthese von ZSM-5 geht auf *Argauer* und *Landolt* im Jahr 1972 zurück, die Siliziumdioxid, Natriumaluminat und Tetrapropylammoniumionen verwendeten.^[38] Im Laufe der Zeit sind weitere Veröffentlichungen zur ZSM-5-Synthese erschienen, die sich neben den eingesetzten Silizium- und Aluminiumquellen zumeist in der Verwendung der strukturdirektierenden Template unterscheiden. Während Wasserglas, Aluminiumsulfat und Natriumaluminat die gängigen Edukte sind, bietet sich für die strukturdirektierenden Verbindungen ein breites Spektrum von z. B. Tetraalkylammoniumsalzen und Alkylaminen über Ether bis hin zu Alkoholen.^[39-42] Da es sich bei den meisten Templaten um recht kostenintensive Substanzen handelt, ist es unter ökonomischen Aspekten wünschenswert templatfrei zu arbeiten. Weitere Nachteile der templatgestützten Synthesen sind unter anderem Ablagerungen in der Zeolithstruktur durch Templatrückstände, Luftverschmutzungen durch die oxidative Templatentfernung sowie Abwasserverunreinigungen. Mit der Entwicklung von templatfreien Synthesen für das ZSM-5 konnten diese Nachteile umgangen werden.^[43] Allerdings ist mit dieser Syntheseroute phasenreines ZSM-5 nur in einem Si/Al-Bereich von 10 bis 40 möglich.^[44]

Anwendung findet der ZSM-5 als Katalysator für viele großtechnische Verfahren in der Petrochemie. So wird er beispielsweise im FCC-Verfahren zur Herstellung von Benzin, beim MTG- bzw. MTO-Prozess zur Gewinnung von Ottokraftstoff bzw. Ethen und Propen, im Mobil-Badger-Prozess zur Herstellung von Ethylbenzol, beim Dewaxing zur Herstellung von Schmierölen, bei der selektiven Isomerisierung von Xylol zu *p*-Xylol oder bei der Disproportionierung von Toluol zur Gewinnung von Benzol und *p*-Xylol eingesetzt.^[45] Die Eigenschaften, die den Zeolith für den Einsatz als Katalysator attraktiv machen, sind dessen chemische und thermische Stabilität, die Acidität sowie der Molekularsiebeffekt, welcher auch als Formselektivität bezeichnet wird.

Isotype Strukturen zum ZSM-5 sind in einem Si/Al-Bereich von 5 bis unendlich bekannt, wobei Silicalith-1 die rein silikatische Phase darstellt. Das entsprechende natürliche Mineral ist Mutinait und wurde 1997 in der Antarktis entdeckt.

ZSM-5 als Katalysator für den MTO-Prozess

Für die katalytische Anwendung ist die Acidität des Zeoliths von entscheidender Bedeutung. Die Überführung des synthetisierten Na-ZSM-5 in die katalytisch aktive H-Form erfolgt postsynthetisch, wobei die ladungsausgleichenden Kationen in den Zeolithporen durch Protonen ersetzt werden. In der Regel geschieht dies über die Ammonium-Spezies (NH_4^+ -Form) durch einen Ionenaustausch mit einer Ammoniumsalzlösung. Nach dem Austausch werden die NH_4^+ -Ionen in einem anschließenden Kalzinierungsschritt thermisch in Ammoniak und an den Zeolith bindende Protonen zersetzt (Abbildung 6). Bei einem säurestabilen siliziumreichen ZSM-5 ist auch eine direkte Protonierung durch Behandlung mit Mineralsäuren möglich.

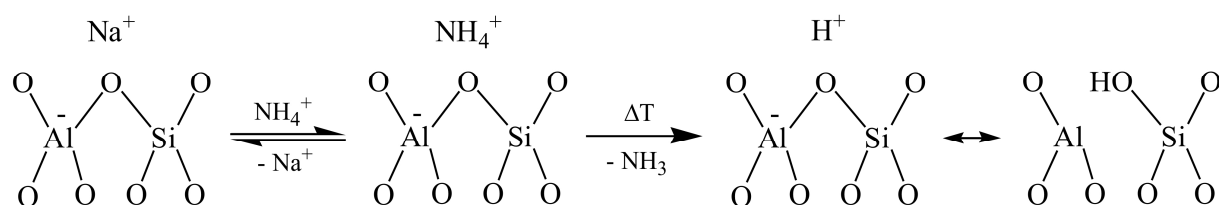


Abbildung 6: Postsynthetische Transformation von Na-ZSM-5 in die katalytisch aktive H-Form.^[46]

Die Acidität wird durch die Natur (Brønsted- und Lewis-saure Zentren), die Dichte und die Stärke der aciden Zentren charakterisiert.^[24]

Als Brønsted-saure Zentren werden die verbrückten Hydroxylgruppen der Aluminium- und Siliziumtetraeder bezeichnet und sind für die katalytische Aktivität verantwortlich. Bei defektfreien, protonenausgetauschten Zeolithen korreliert der Aluminiumgehalt mit der Anzahl dieser Si(OH)Al-Gruppen und somit mit der Dichte der vorhandenen Säurezentren. Die Säurestärke der Brønsted-sauren Zentren nimmt mit steigendem Si/Al-Verhältnis zu, was auf die höhere Elektronegativität des Siliziums gegenüber dem Aluminium zurückzuführen ist. Dementsprechend weisen vollständig isolierte $(\text{AlO}_{4/2})^-$ -Tetraeder den stärksten Brønsted-sauren Charakter auf. Neben den verbrückten Hydroxylgruppen gibt es im Zeolith noch terminale Silanolgruppen mit Brønsted-saurem Charakter. Diese SiOH-Gruppen befinden sich an den Rändern des Zeolithgitters und/oder innerhalb der Zeolithstruktur an Defektstellen, welche beispielsweise durch hohe Temperaturen hervorgerufen werden. Für die katalytische Aktivität im MTO-Prozess spielen diese Silanolgruppen keine signifikante Rolle, da ihre Säurestärke zu gering ist.

Weiterhin verfügt der Zeolith über Lewis-saure Zentren, die aus einer thermisch initiierten Dehydroxylierung der Brønsted-sauren Si(OH)Al-Gruppen (Abbildung 7) und aus nicht in das Zeolithgitter eingebaute Aluminiumspezies resultieren.

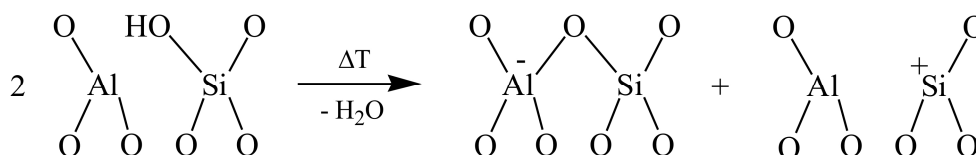


Abbildung 7: Bildung eines Lewis-sauren Zentrums durch Dehydroxylierung des Brønsted-sauren Zentrums.^[46]

Ebenfalls von Bedeutung für die katalytische Anwendung ist die Formselektivität, die durch die Porengröße und den inneren Hohlraum der Zeolithstruktur bestimmt wird. Je nach Größe der Poren- und Kanalöffnungen im zeolithischen Katalysator können nur Eduktmoleküle einer bestimmten Größe und/oder Form zu den katalytisch aktiven Zentren im Inneren gelangen (Eduktselektivität) oder nur Produkte mit einer bestimmten Größe und/oder Form den Zeolithen wieder verlassen (Produktselektivität). Hinzu kommt, dass durch die geometrischen Abmessungen der Hohlräume nur Übergangszustände bis zu einer bestimmten Größe möglich sind, wodurch nur bestimmte Produkte gebildet werden können (Übergangszustandselektivität).^[47]

2.1.4 Technische Anwendungsbeispiele

In diesem Abschnitt werden zwei wirtschaftlich relevante Anwendungsbeispiele der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Zeolithmaterialien betrachtet. Der Zeolith LiLSX wird als Adsorbens in Druckwechseladsorptionsanlagen für die Sauerstoffgewinnung aus der Luft eingesetzt. ZSM-5 wird im MTO-Prozess für die Herstellung von leichten Olefinen, v. a. Ethen und Propen, aus Methanol verwendet. Beide technische Verfahren besitzen bis heute einen hohen Stellenwert im industriellen Bereich und werden stetig optimiert.

2.1.4.1 Druckwechseladsorption (DWA)

Druckwechsel- und Temperaturwechseladsorption

In der Verfahrenstechnik wird die Adsorption zur selektiven Abtrennung von Gasen aus Gasgemischen und zur Gasreinigung eingesetzt, wobei die Gase in sehr hohen Reinheiten erhalten werden.^[48] Der Trenneffekt beruht überwiegend auf den unterschiedlichen Bindungskräften der Adsorptionsmittel für verschiedene Gase (Gleichgewichtseffekt). Dies bedeutet, dass eine der zu trennenden Komponenten im Rohgas stärker adsorbiert wird als eine andere und dadurch eine Anreicherung der schwächer adsorbierten Komponente in der Gasphase stattfindet. Wenn hingegen die Komponenten in einem Gasgemisch ähnlich starke Wechselwirkungen zum Adsorbens aufweisen, erfolgt die Trennung aufgrund der unterschiedlichen Adsorptionsgeschwindigkeiten (kinetischer Effekt), wie es beispielsweise bei der Gewinnung von Stickstoff aus Luft mittels Kohlenstoffmolekularsieb der Fall ist. Ferner ist es möglich, eine Trennwirkung durch das Porensystem des Adsorbens zu erzielen (sterischer Effekt), da die Poren für kleine Moleküle durchlässiger sind als für große. Jedoch spielt die Trennung auf Grundlage der Molekularsiewirkung des Adsorbens bei der technischen Adsorption nur eine untergeordnete Rolle. Die technische Nutzung der Adsorption ist nur möglich, wenn in einem zweiten Schritt (Desorption) die adsorptiv gebundene Komponente wieder von der Adsorbensoberfläche entfernt werden kann. Die Regeneration des beladenen Adsorbens erfolgt entweder durch Temperaturerhöhung (Temperaturwechseladsorption, TWA) oder durch Druckerniedrigung (Druckwechseladsorption, DWA), was in Abbildung 8 grafisch veranschaulicht ist. Durch beide Verfahren wird die Adsorbensbeladung n_{Ads} bei einer Adsorptionstemperatur T_{Ads} und einem Adsorptionsdruck p_{Ads} auf den Beladungswert n_{Des} herabgesetzt, was der Beladung des Adsorptionsmittels im regenerierten Zustand entspricht.

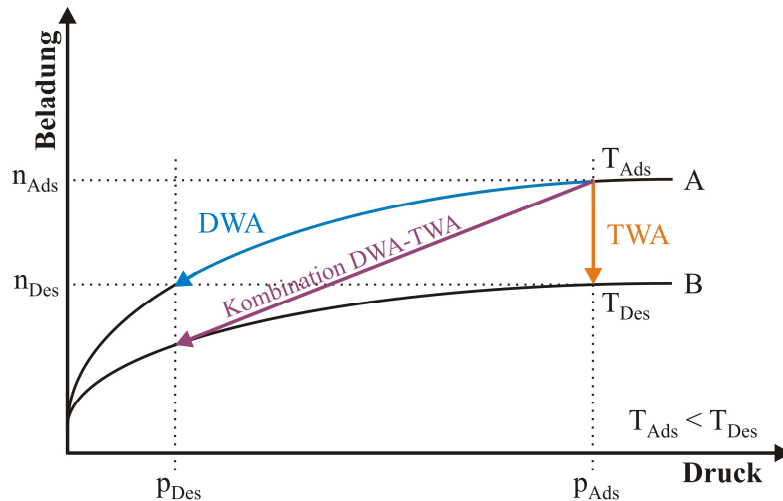


Abbildung 8: Regeneration des Adsorbens durch Druckwechseladsorption (blau) und Temperaturwechseladsorption (orange); A bzw. B = Gleichgewichtsisotherme bei T_{Ads} bzw. T_{Des} , n_{Ads} bzw. n_{Des} = Adsorptions- bzw. Desorptionsbeladung, p_{Ads} bzw. p_{Des} = Adsorptions- bzw. Desorptionsdruck, T_{Ads} bzw. T_{Des} = Adsorptions- bzw. Desorptionstemperatur.^[2]

Bei der Regeneration durch TWA (engl. Temperature Swing Adsorption, TSA) wird nach der Adsorption bei Normaldruck die aus dem Gasstrom zu entfernende Komponente durch Erwärmung des Reaktors und/oder durch einen heißen Inertgasstrom desorbiert. Die daraus resultierenden sehr langen Heiz- und Kühlperioden ergeben Zykluszeiten in der Größenordnung von Stunden. Bei der DWA (engl. Pressure Swing Adsorption PSA) findet nach der Adsorption bei hohem Druck (3 – 5 bar) die Regeneration bei Normaldruck statt. Je nach Anwendungsproblem kann die DWA auch bei anderen Adsorptions- und Desorptionsdrücken durchgeführt werden. Erfolgt die Adsorption bei Normaldruck und die Desorption im Unterdruckbereich (bis 0,4 bar) wird das Verfahren Vakuumwechseladsorption (VWA; engl. Vacuum Swing Adsorption, VSA) genannt. Die Druckvakuumwechseladsorption (DVWA; engl. Pressure-Vacuum Swing Adsorption, PVSA) stellt eine Mischung aus der DWA und der VWA dar. Hier wird bei leichtem Überdruck (bis 2 bar) adsorbiert und in einem Druckbereich von 0,2 bar bis 0,7 bar desorbiert. Die resultierenden Zykluszeiten betragen bei der DWA nur wenige Minuten.

Die Entscheidung, welches Verfahren durchgeführt wird, hängt vom Einsatzgebiet ab. Die TWA wird in der Regel bei Trocknungs- und Gasreinigungsprozessen oder bei Trennungen von Gasgemischen, bei denen die zu entfernenden Komponenten nur schwer durch Druckabsenkung zu desorbieren sind, angewandt. Generell wird heutzutage hauptsächlich die DWA aufgrund ihrer Vorteile für die Reinigung, Trennung und Trocknung von Gasgemischen verwendet. Je nach Anwendungsfall ist auch eine Kombination aus beiden Verfahren möglich.

Verfahrensschritte der Druckwechseladsorption

Das Verfahren der Druckwechseladsorption basiert auf den vier Teilschritten (Abbildung 9A):

1. Adsorption bei hohem Druck,
2. Desorption bei niedrigem Druck (Entspannung),
3. Spülen mit Produktgas bei niedrigem Druck und
4. Druckaufbau mit Rohgas bzw. Produktgas,

die im Folgenden näher erläutert werden.

Während die Adsorption einen Teilschritt im Prozessablauf darstellt, setzt sich die Regeneration des Adsorbers aus den anderen aufgeführten Teilschritten zusammen.

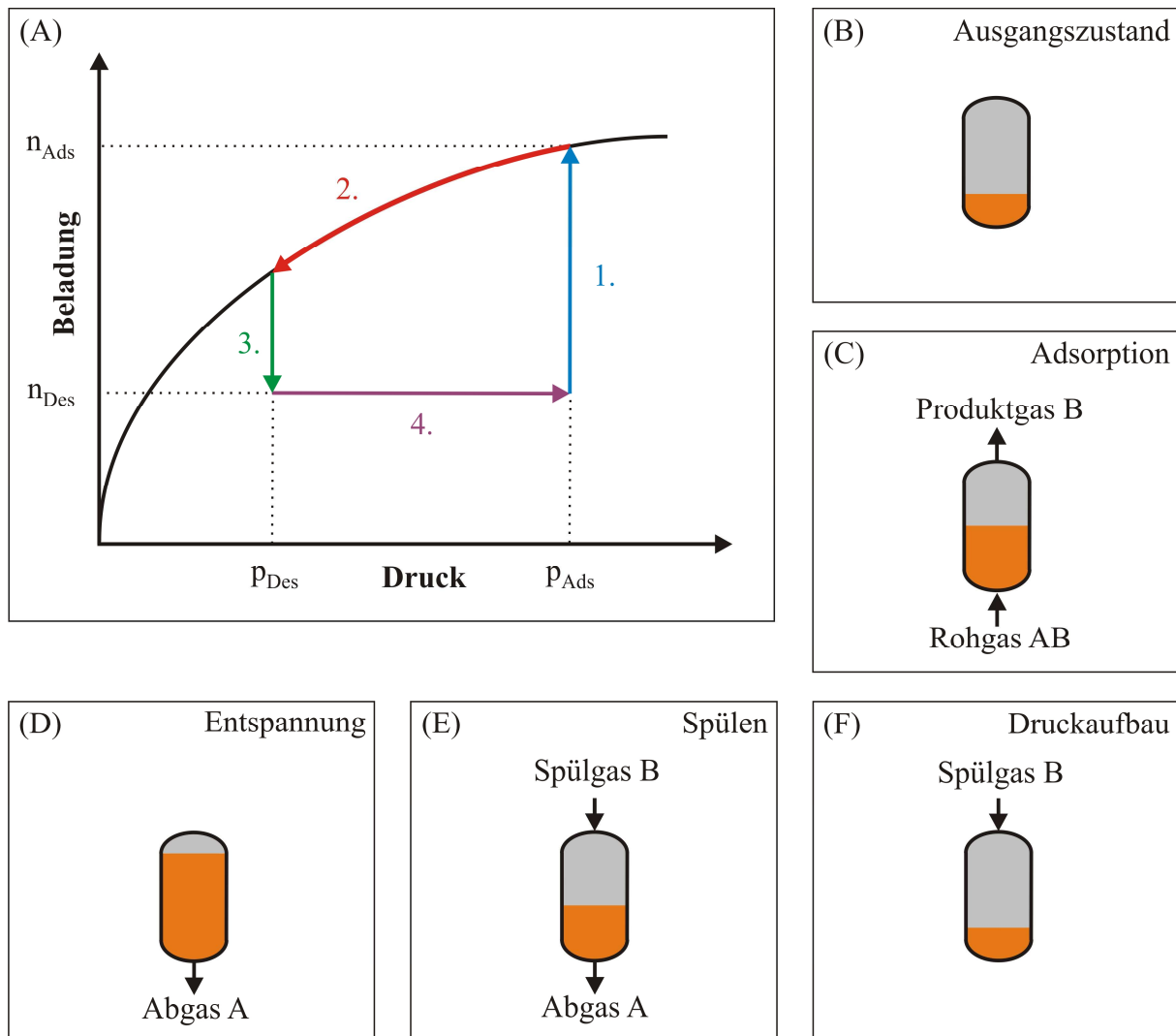


Abbildung 9: Schematische Darstellung eines Zyklus der Druckwechseladsorption: (A) Gesamtzyklus, (B) Ausgangszustand, (C) Adsorption bei hohem Druck, (D) Entspannung bei niedrigem Druck, (E) Spülen bei niedrigem Druck und (F) Druckaufbau.^[49]

In den Abbildungen 9B bis 9F sind die jeweiligen Verfahrensschritte zur Trennung eines binären Gasgemisches AB durch Druckwechseladsorption grafisch veranschaulicht. Zu Beginn des Adsorptionsvorganges liegt eine niedrige Anfangsbeladung n_{Des} des vorher aktivierten, d. h. dehydratisierten, Adsorbens im Reaktor vor (Abbildung 9B). Zur Adsorption wird das Rohgas AB unter erhöhtem Druck ($p_{Ads} = 3 - 5$ bar) in den Reaktor eingeleitet und durchströmt diesen vertikal von unten nach oben. Dabei wird die Komponente A bevorzugt adsorbiert und die nicht oder nur schwer adsorbierbare Komponente B tritt am Reaktorausgang in angereicherter Form als Produktstrom aus. Der Adsorptionsvorgang wird kurz vor der vollständigen Sättigung des Reaktors mit der Komponente A beendet, was der Beladung n_{Ads} entspricht (Abbildung 9C). Zu diesem Zeitpunkt wird über die Ventile des Reaktors der Prozess umgeschaltet, indem der Produktstrom geschlossen und der Abgasstrom geöffnet wird. Das im Reaktor befindliche Gasgemisch entspannt sich schlagartig auf den eingestellten Desorptionsdruck p_{Des} , wobei die zuvor adsorbierte Komponente A desorbiert wird und in angereicherter Form aus dem Reaktor strömt (Abbildung 9D). Dieser Desorptionsdruck reicht jedoch nicht aus, das Adsorbens vollständig bzw. bis zu einer bestimmten Restbeladung von der Komponente A zu reinigen. Die weitere Desorption der Komponente A wird deshalb durch den sich anschließenden Vorgang des Spülens unterstützt. Hierfür wird ein Teil des gewonnenen Produktgases (Komponente B) verwendet, das durch das Öffnen des Produktstromventils in den Reaktorraum gelangt. Die Beladung des Adsorbens kann somit auf eine Restbeladung n_{Des} abgesenkt werden (Abbildung 9E). Nach der Reinigung des Adsorbens erfolgt der Druckaufbau im Reaktor, indem bei geschlossenem Abgasventil fortlaufend Spülgas B in den Reaktor geleitet wird, wodurch der Desorptionsdruck p_{Des} auf den Adsorptionsdruck p_{Ads} erhöht wird (Abbildung 9F). Wird im Anschluss das Rohgasventil am Reaktoreingang geöffnet, beginnt mit dem Adsorptionsschritt ein neuer Zyklus.

Anwendungen der Druckwechseladsorption

Druckwechseladsorptionsanlagen werden zur Gasreinigung und zur Trennung von Gasgemischen in den Bereichen Raffinerie, Petrochemie und Eisen-/Stahlherstellung eingesetzt. Je nach Einsatzgebiet unterscheiden sich die Anlagen in der Anzahl der Festbettadsorber, dem Adsorptionsdruck und der Reinheit des gewonnenen Produktgases.

Um eine (quasi-)kontinuierliche Erzeugung von hochreinem Produktgas zu ermöglichen, werden die Anlagen mit mindestens zwei verschalteten Reaktoren betrieben, die sich im zyklischen Wechsel der Adsorption und Regeneration befinden.

Die Kapazitäten von Druckwechseladsorptionsanlagen reichen von kleinen Anlagen mit wenigen 100 Nm³/h bis hin zu Großanlagen mit mehr als 400.000 Nm³/h Rohgas.

Gegenüber konventionellen Anlagen zeichnen sich die Druckwechseladsorptionsanlagen durch einen hohen Gesamtwirkungsgrad, geringe Betriebskosten, hohe Flexibilität und Sicherheit während des Betriebs sowie eine hohe Gesamtenergieeffizienz aus. Weiterhin entstehen bei diesem Verfahren keine unerwünschten Abgase, Abwässer oder Chemikalien, die anschließend aufgearbeitet oder entsorgt werden müssen.

Die Haupteinsatzgebiete der Druckwechseladsorption sind die Luftzerlegung, die Gewinnung von hochreinem Wasserstoff und die Gastrocknung.

Bei der Luftzerlegung wird unterschieden, ob das Verfahren zur Gewinnung von Sauerstoff oder Stickstoff verwendet wird. Für die Gewinnung von reinem Sauerstoff kommen Zeolith-Molekularsiebe zum Einsatz. Das Verfahren wird überwiegend in sogenannten Vakuumwechseladsorptionsanlagen durchgeführt, da die Desorption von Stickstoff bei Normaldruck nicht wirtschaftlich ist und dadurch der Festbettadsorber zusätzlich evakuiert werden muss. Die erreichbare Sauerstoffreinheit beträgt bis zu 95 %. Zur Produktion von reinem Stickstoff hingegen werden Kohlenstoff-Molekularsiebe als Adsorbentien eingesetzt. Die Reinheit des produzierten Stickstoffs liegt bei 97 bis 99,999 %.

Die Gewinnung und Reinigung von Wasserstoff aus verschiedenen wasserstoffreichen Raffinerie- bzw. Petrochemiegasen oder aus Synthesegasen (aus Dampfreformierungs- oder Vergasungsprozessen) erfolgt an Gemischen aus Kohlenstoff- und Zeolith-Molekularsieben. Der gewonnene Wasserstoff erreicht eine Reinheit von bis zu 99,9999 %.

Für die Trocknung von Luft bzw. Gasen kommen Zeolith-Molekularsiebe, Silikagele und Aluminiumoxid zum Einsatz.

Weitere Einsatzmöglichkeiten der Druckwechseladsorption sind die Entfernung von Kohlenstoffdioxid vor dem eigentlichen Gastrennprozess, die Abluftreinigung oder die Gewinnung und Reinigung von Methan aus Biogas mittels Kohlenstoff-Molekularsieben.

Mit Ausnahme der Kohlenstoffdioxid-Entfernung und der Methangewinnung wird bei den beschriebenen Verfahren das zu gewinnende Gas aus dem Rohgas durch Adsorption entfernt.

Für die Wirtschaftlichkeit der Druckwechseladsorptionsprozesse sind eine hohe Produktrate und -ausbeute sowie ein geringer Energiewert das Ziel.

Durchbruchskurve

Für die Auslegung bzw. Regelung von technischen Adsorptionsanlagen ist die Kenntnis über die Dynamik der Adsorption im Reaktor für das entsprechende Trennproblem von entscheidender Bedeutung. Die Adsorptionsdynamik, die durch das Adsorptionsgleichgewicht und die Adsorptionskinetik beeinflusst wird, beschreibt den Konzentrationsverlauf des Adsorptivs am Reaktorausgang in Abhängigkeit von der Zeit und wird als Durchbruchskurve bezeichnet.

Die Aufnahme von Durchbruchskurven erfolgt in Strömungsapparaturen mit einem Festbettreaktor. Dabei bewirkt die kontinuierliche Durchströmung des Reaktors von dem zu trennenden Gasgemisch eine örtliche und zeitliche Änderung der Konzentration in der Gasphase, sodass dieser in drei Zonen eingeteilt werden kann (Abbildung 10). Zu einem bestimmten Zeitpunkt ist in der ersten Zone (beladene Zone) der Teil des Adsorbens nahe dem Reaktoreingang gemäß der Gleichgewichtsisotherme vollständig mit Adsorptiv beladen und es findet keine weitere Adsorption mehr statt. Die zweite Zone (Massentransferzone, MTZ) stellt den Bereich des Adsorptionsprozesses dar. Innerhalb dieser Zone verringert sich zum einen die Eintrittskonzentration c_E des Adsorptivs auf eine minimale Austrittskonzentration c_A und zum anderen die Sättigungsbeladung des Adsorbens. Das resultierende Konzentrationsprofil wird durch die Kinetik der Stoff- und Wärmetransportvorgänge, die Isothermenform sowie die Art der Prozessführung bestimmt. Nach der MTZ schließt sich eine dritte Zone, die unbeladene bzw. regenerierte Zone, an. Innerhalb dieser findet keine Adsorption statt, da das Adsorptiv bereits vollständig aus dem Gasgemisch entfernt ist, sodass das Adsorbens unbeladen vorliegt.

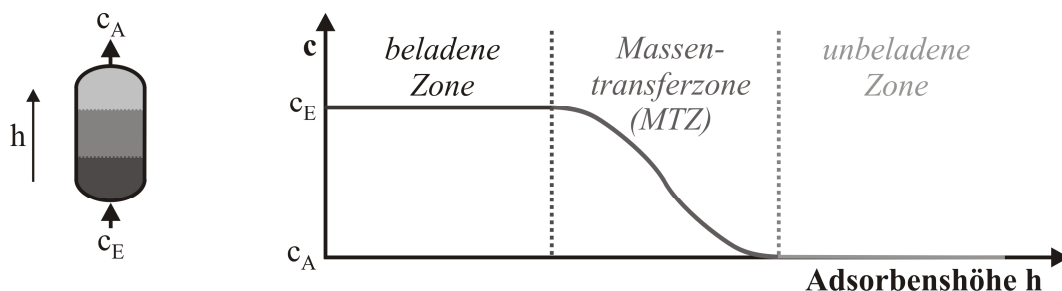


Abbildung 10: Konzentrationsverlauf innerhalb der drei Zonen des Festbettreaktors während der Adsorption zu einem bestimmten Zeitpunkt; c_E bzw. c_A = Eintritts- bzw. Austrittskonzentration.

In Abbildung 11 ist die Wanderung (zeitliche Änderung) der Massentransferzone durch den Festbettreaktor und die dazugehörige Durchbruchskurve dargestellt. Zu Beginn des Adsorptionszyklus wird das unbeladene Adsorbens mit der Eintrittskonzentration c_E des Adsorptivs beaufschlagt. Nach einer bestimmten Anlaufzeit bildet sich im Adsorbens eine Massentransferzone aus, deren Profil sich in der Regel mit zunehmender Adsorbenslänge verändert (hier nicht dargestellt). Die Massentransferzone wandert mit steigender Kontaktzeit durch den Reaktor, wodurch der Anteil an unbeladenem Adsorbens sinkt. Zum Zeitpunkt t_D (Durchbruchzeit) erreicht die vordere Grenze der Massentransferzone den Reaktorausgang. Dieser Zeitpunkt wird auch als Durchbruchpunkt bezeichnet und ist anhand der austretenden Gaszusammensetzung messbar. Bei fortlaufendem Betrieb steigt ab jenem Zeitpunkt die Austrittskonzentration des Adsorptivs bis am Reaktorausgang die Eintrittskonzentration des Adsorptivs c_E gemessen wird. Das Adsorbens ist zu diesem Zeitpunkt vollständig beladen, sodass keine Adsorption mehr stattfindet. Die Zeit vom Betriebsbeginn bis zur Sättigung wird Sättigungszeit t_S genannt. Die Durchbruchskurve selbst stellt den zeitlichen Anstieg der Adsorptivkonzentration im austretenden Gas bezogen auf die Eintrittskonzentration des Adsorptivs dar.

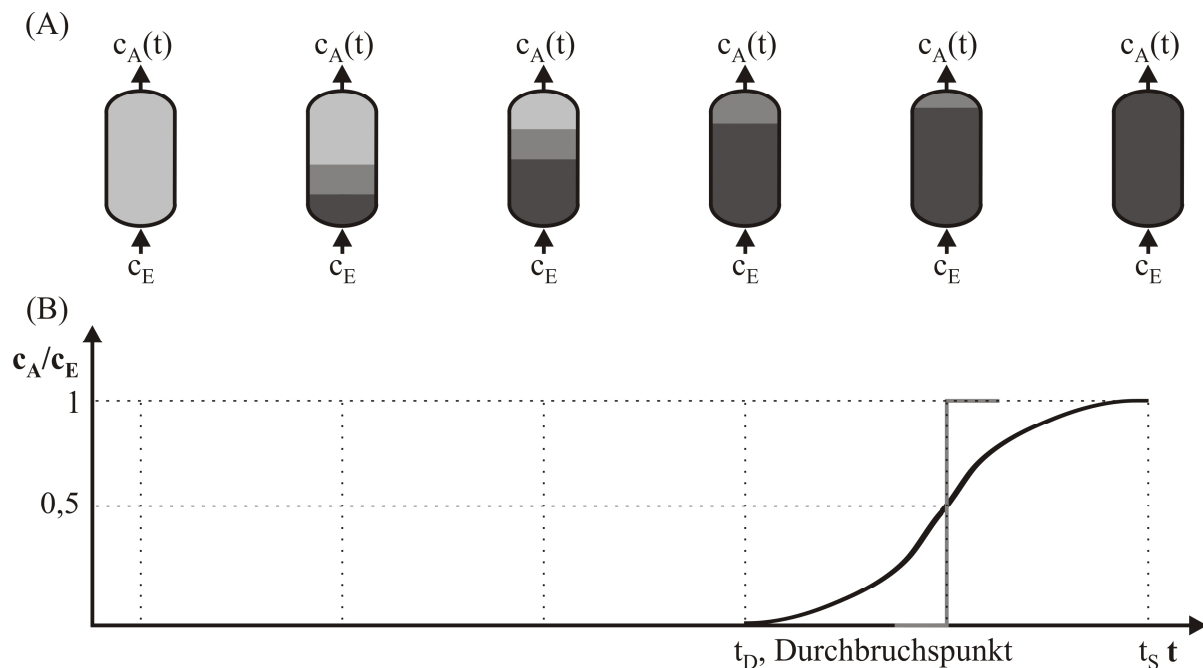


Abbildung 11: (A) Wanderung der Massentransferzone im Festbettreaktor und (B) Entstehung der Durchbruchskurve; c_E bzw. c_A = Eintritts- bzw. Austrittskonzentration, t_D bzw. t_S = Durchbruchs- bzw. Sättigungszeit, grau: ideale Durchbruchskurve.^[50]

Das für ein bestimmtes Adsorptiv-Adsorbens-System s-förmige Profil der Durchbruchskurve wird von dem Adsorptionsgleichgewicht und der -kinetik signifikant beeinflusst und weicht daher von dem Idealprofil der Durchbruchskurve (rechteckiger Sprung in Abbildung 11) ab. Eine steile Durchbruchskurve und dementsprechend eine kleine Massentransferzone kann mit einer schnellen Gleichgewichtseinstellung durch eine hohe Adsorptionsgeschwindigkeit, einer Erhöhung der Adsorptivkonzentration durch die höheren effektiven Diffusionskoeffizienten und einem schnellen Stofftransport erreicht werden. Des Weiteren sind die Reaktorgeometrie, die Art und Masse des Adsorbens, die Adsorptionskapazität des Adsorbens, die Art des Adsorptivs und die freiwerdende Adsorptionswärme von Bedeutung.

Bei einer steil verlaufenden Durchbruchskurve erfolgt der Durchbruch des Adsorptivs am Reaktorausgang gegenüber einer flachen Durchbruchskurve zeitverzögert. Daraus folgt, dass der Reaktor länger betrieben und das Adsorbens optimal genutzt werden kann, wodurch die Wirtschaftlichkeit der Anlage gesteigert wird.

Druckwechseladsorption für die Sauerstoffgewinnung

Reiner Sauerstoff wird unter anderem bei vielen Prozessen in der Raffinerie-, Petrochemie-, Eisen/Stahl- und Chemieindustrie benötigt. Die Herstellung von reinem Sauerstoff kann technisch zum einen durch die Elektrolyse von Wasser oder Kalilauge und zum anderen durch die Zerlegung der Luft geschehen. Die Gewinnung von Sauerstoff aus der Luft erfolgt durch die fraktionierte Destillation flüssiger Luft nach dem Linde-Verfahren.^[1] Aufgrund dessen, dass dieses Verfahren bei sehr niedrigen Temperaturen durchgeführt wird, ist es mit einem hohen Investaufwand verbunden, wodurch es nur für die Produktion großer Sauerstoffmengen wirtschaftlich rentabel ist. Eine Alternative zu der kostenintensiven Tieftemperatur-Rektifikation ist die Luftzerlegung auf Basis der Druckwechseladsorption. Dieses Verfahren wird heutzutage bevorzugt zur Anreicherung von Sauerstoff bis zu einer bestimmten Reinheit (max. 95 %) oder zur Herstellung kleinerer Mengen Sauerstoff (bis ca. 1000 Nm³/h) angewendet.

In Abbildung 12 ist der typische Aufbau einer Druckwechseladsorptionsanlage für die Sauerstoffgewinnung gezeigt. Die Anlage besteht aus drei Reaktoren, von denen sich einer in der Adsorptionsphase und die anderen beiden sich in einer der drei Regenerationsphasen befinden. Als stickstoffselektives Adsorbens wurde ursprünglich der Zeolith CaA eingesetzt, welcher jedoch durch die Weiterentwicklung und Verbesserung des Druckwechselverfahrens von den Zeolithen CaX und NaX abgelöst wurde.^[51-53] Die X-Zeolithe zeigen gegenüber dem

Zeolith A eine erhöhte Stickstoffselektivität und -kapazität aufgrund der größeren Porenstruktur. Eine weitere Erhöhung der Selektivität konnte durch den Einsatz von LiX^[29,54] bzw. später von LiLSX^[32] erreicht werden. Andere bekannte Adsorbentien sind binär kationenausgetauschte LiX-Zeolithe, wie z. B. LiCaX, LiSrX, LiAgX oder LiAILSX.^[3,55-57]

Für eine zusätzliche Optimierung des Adsorptionsprozesses werden Adsorbentenschüttungen eingesetzt, die aus Zonen unterschiedlicher Zeolithtypen aufgebaut sind. Durch die gesteigerte Effizienz der lithiumausgetauschten Adsorbentien kann die eingesetzte Zeolithmenge bei gleicher Produktausbeute an Sauerstoff verringert und die Reaktor- bzw. Anlagengröße verkleinert werden, was zur Steigerung der Wirtschaftlichkeit solcher Anlagen beiträgt.

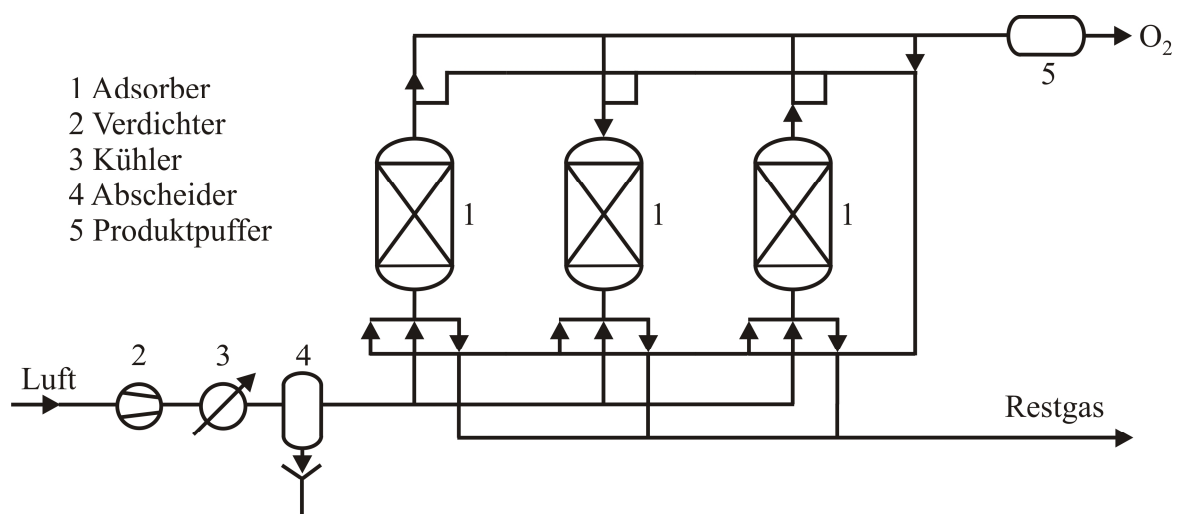


Abbildung 12: Druckwechseladsorptionsanlage zur Sauerstoffgewinnung aus Luft.^[2]

2.1.4.2 Methanol-To-Olefins (MTO)-Prozess

Die seit Jahren extrem hohe und stetig steigende Nachfrage an den Basischemikalien Ethen und Propen stellt die Industrie vor die Aufgabe, diese in ausreichenden Mengen zu produzieren. Beide Chemikalien sind die weltweit wichtigsten Ausgangsstoffe für die Herstellung der Kunststoffe Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP) und besitzen auch in der petrochemischen Industrie einen sehr hohen Stellenwert. Die traditionellen, auf dem Rohstoff Erdöl basierende Verfahren zur Herstellung von Ethen und Propen sind das thermische Cracken (Steamcracken) und das katalytische Cracken (FCC-Verfahren, Hydrocracken, Hydrokonvertieren). Durch die zunehmende Verknappung von Erdöl und dem damit verbundenen steigenden Erdölpreis besteht aktuell großes Interesse an der Entwicklung alternativer Verfahren zur Herstellung dieser leichten Olefine.

Mit der zufälligen Entdeckung durch zwei unabhängige Forschergruppen der Firma Mobil im Jahr 1977^[58], dass sich Methanol mit dem Zeolith ZSM-5 katalytisch zu einem Gemisch aus

Kohlenwasserstoffen umsetzen lässt, gewann Methanol als eine zum Erdöl alternative Rohstoffquelle enorm an Bedeutung. Methanol wird großtechnisch durch die katalytische Umsetzung von Synthesegas (Gemisch aus CO und H₂), das seinerseits aus Erdgas durch Steamreforming oder aus Kohle bzw. Biomasse durch Vergasung gewonnen werden kann, hergestellt. Die Umwandlung von Methanol zu Kohlenwasserstoffen wird mit dem Überbegriff Methanol-To-Hydrocarbons (MTHC)-Prozess bezeichnet und beinhaltet die Prozessvarianten Methanol-To-Olefins (MTO) und Methanol-To-Gasoline (MTG), mit denen entweder die leichten Olefine oder Ottokraftstoff hergestellt werden können.

Der MTHC-Prozess ist schematisch in Abbildung 13 gezeigt, wobei das Methanol an einem sauren Zeolithkatalysator über das Zwischenprodukt Dimethylether (CH₃OCH₃) zunächst zu den leichten Olefinen umgesetzt wird, welche anschließend durch Folgereaktionen, wie z. B. Isomerisierung, Alkylierung und Polykondensation zu Paraffinen, Naphthenen, Aromaten und höheren Olefinen weiterreagieren können. Je nach Wahl der Reaktionsbedingungen und dem eingesetzten Katalysator kann gezielt Einfluss auf den Ablauf des Prozesses sowie auf die Ausbeuten der jeweiligen Produkte genommen werden.^[59,60]

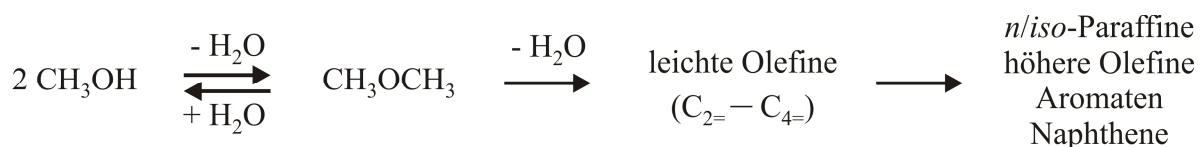


Abbildung 13: Schematische Darstellung des Methanol-To-Hydrocarbons (MTHC)-Prozesses.^[4]

Der MTO-Prozess wird gegenüber dem MTG-Prozess prinzipiell bei höheren Temperaturen (ca. 400 – 500 °C) und niedrigeren Drücken (≈ 1 bar) durchgeführt, bei denen die leichten Olefine Ethen, Propen und Buten die Hauptprodukte sind. Die Selektivitäten der jeweiligen Hauptprodukte lassen sich durch eine definierte Prozessführung und den Katalysator steigern, sodass beispielsweise ausschließlich Propen gebildet wird, wie es speziell beim Methanol-To-Propylene (MTP)-Prozess der Firma Lurgi der Fall ist.^[61] Bezüglich der Prozessführung sind Druck, Temperatur und Verweilzeit der Reaktionsmischung im Reaktor entscheidend, während bei dem Katalysator die Kristallitgröße, die Porenstruktur, das SiO₂/Al₂O₃-Verhältnis sowie die Stärke und Dichte der sauren Zentren ausschlaggebend für die Olefinselektivitäten sind.^[5]

In den letzten Jahrzehnten wurde eine Vielzahl von Zeolithen für die Umsetzung von Methanol zu Olefinen untersucht, wobei sich ZSM-5 und SAPO-34 industriell bewährt haben.^[4] Die unterschiedlichen Porenstrukturen beider Zeolithe haben sowohl Auswirkungen

auf die Produktselektivität als auch auf die Katalysatoraktivität. Der SAPO-34, ein Vertreter der kleinporigen Zeolithe, zeigt im Produktspektrum neben den Hauptprodukten Ethen und Propen weitere höhere Olefine ($C_{4=} - C_{6=}$) aber keine Aromaten. Zwar werden aromatische Verbindungen in den Hohlräumen gebildet, können diese aber durch die kleinen Porenöffnungen nicht verlassen (Formselektivität, vgl. Kapitel 2.1.3), was zu einer raschen Deaktivierung durch Verkokung führt. Im Fall von ZSM-5, einem Vertreter der mittelporigen Zeolithe, hingegen können die gebildeten Aromaten aus dem Porensystem diffundieren, wodurch sich deutlich längere Standzeiten ergeben. Allerdings sind die Ausbeuten an Ethen und Propen angesichts der höheren Kohlenwasserstoffe im Produktspektrum geringer. Aufgrund der Formselektivität handelt es sich bei eben diesen höheren Kohlenwasserstoffen um höhere Olefine, Paraffine und aromatische Verbindungen mit maximal zehn Kohlenstoffatomen.

Wie bei fast allen katalytischen Prozessen mit Kohlenwasserstoffen und sauren Katalysatoren, kommt es zu kohlenstoffreichen Ablagerungen (Koks), die im Laufe der Zeit zu einer Abnahme der Katalysatoraktivität führen. Die Regeneration des deaktivierten Katalysators erfolgt durch den oxidativen Abbrand der Koksablagerungen.^[62]

In der Praxis wird im MTO-Prozess eine Olefinselektivität von bis zu 90 % für Ethen und Propen bei einem Methanolumsatz von 100 % erreicht. Der Aufbau einer industriell verwendeten MTO-Anlage ist in Abbildung 14 veranschaulicht.

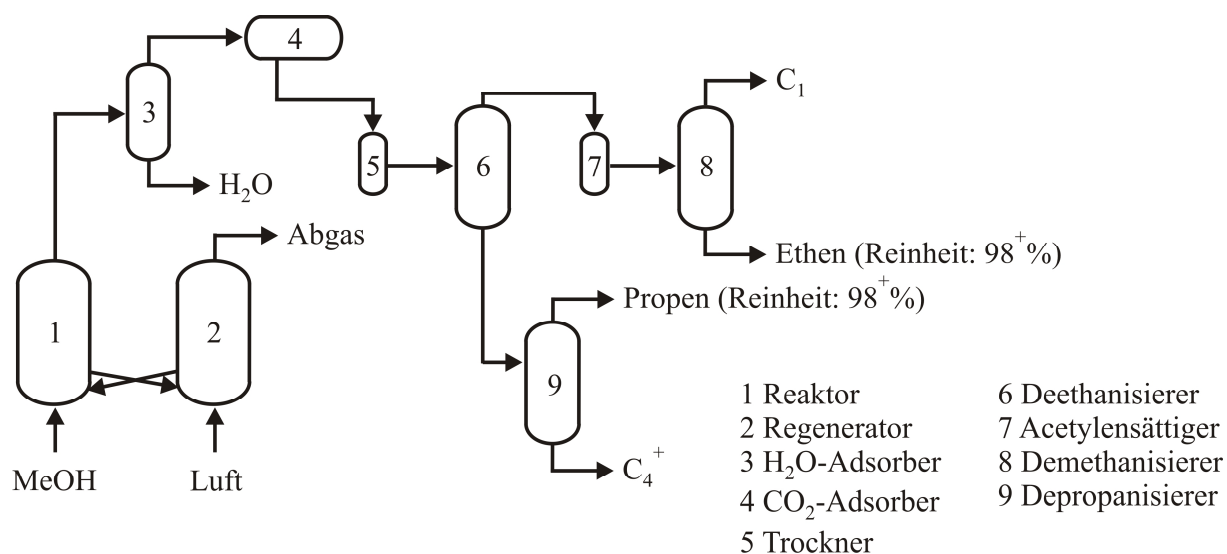


Abbildung 14: MTO-Anlage von UOP.

Reaktionsmechanismus

Die Umsetzung von Methanol zu Olefinen an sauren Zeolithen stellt ein komplexes Netzwerk aus fünf Reaktionsschritten dar, die während des Prozesses eine Einheit bilden jedoch nicht chronologisch ablaufen.^[63]

Der erste Schritt ist die Dehydratisierung des Methanols an den Brønsted-sauren Oberflächenzentren des Zeolithkatalysators zu Dimethylether (DME) bis zum Erreichen des Gleichgewichts. Wie die Reaktion mechanistisch im Detail abläuft, konnte bis heute nicht eindeutig geklärt werden. In der Literatur sind jedoch zwei mögliche Ansätze für die Bildung des DME zu finden. Zum einen ist das der „direkte Weg“, wobei zwei Methanolmoleküle mit der Zeolithoberfläche in Wechselwirkung treten und zum anderen der „indirekte Weg“, bei dem ein Methanolmolekül mit der Zeolithoberfläche unter Ausbildung einer Methoxylgruppe reagiert, die mit einem zweiten Methanolmolekül wechselwirkt.^[64] Zwar konnte der „indirekte Weg“ experimentell bestätigt werden, dennoch wird der „direkte Weg“ nicht gänzlich ausgeschlossen.

Der zweite Reaktionsschritt ist die sogenannte Induktionsphase, die bei hohen Temperaturen nur wenige Sekunden andauert und nur bei frischen Katalysatorschüttungen auftritt. In dieser Phase werden die reaktiven Zwischenprodukte gebildet, die letztlich zur Knüpfung der ersten C-C-Bindungen führen.^[63,65]

Der dritte und zentrale Schritt im MTO-Prozess ist die Bildung der ersten C-C-Bindung zur Gewinnung der leichten Olefine. Über den genauen Ablauf des ersten Verknüpfungsschrittes konnte bislang keine konkrete Aussage getroffen werden und wird deshalb in der Literatur seit mehreren Jahrzehnten extensiv diskutiert.^[4,63,66] Insgesamt ergeben sich mehr als 20 verschiedene Mechanismusvorschläge für die Bildung der ersten C-C-Bindung. Zu Beginn der Forschungen wurde angenommen, dass sich das Methanol bzw. DME an den Brønsted-sauren Katalysatorzentren anlagert, wodurch reaktive Zwischenverbindungen gebildet werden, die mit weiteren Methanol- bzw. DME-Molekülen zu den ersten Kohlenwasserstoffen reagieren. Als Primärprodukt wird in der Regel Ethen postuliert, das autokatalytisch durch Weiterreaktion mit Methanol bzw. DME zu Propen, Buten usw. umgesetzt wird. Basierend auf dieser Theorie werden aktuell in der Fachliteratur der Oxonium-Ylid-, Carben-, Carbokationen- und der Radikalmechanismus am intensivsten diskutiert und unter dem Begriff konsekutiver bzw. direkter Mechanismus zusammengefasst. Allerdings konnte mithilfe der direkten Mechanismen nicht die Induktionsphase bzw. der Erhalt einiger experimenteller Ergebnisse, wie z. B. dass Ethen nicht das alleinige Primärprodukt ist, ausreichend erklärt werden,^[63] weshalb Mitte der 90er Jahre ein alternativer, der sogenannte

Kohlenwasserstoff-Pool-Mechanismus (engl. Hydrocarbon Pool Mechanism) vorgeschlagen wurde,^[67-69] der bis heute allgemeine Akzeptanz besitzt. Bei diesem Modell sind die reaktiven Zwischenprodukte aromatische Kohlenwasserstoffe, die an den Brønsted-sauren Katalysatorzentren adsorbiert vorliegen. Diese interagieren kontinuierlich mit Methanol bzw. DME unter gleichzeitiger Abspaltung der leichten Olefine, wodurch der Mechanismus auch als paralleler Mechanismus bezeichnet wird. Die entscheidenden aktiven Kohlenwasserstoff-Pool-Komponenten sind vor allem Polymethylbenzole bzw. deren an den Brønsted-sauren Zentren protoniert vorliegenden Derivate aber auch polymethylierte Cyclopentenyl-Kationen.^[63] Die Bildung der leichten Olefine an den aromatischen Reaktionszentren wird in der Fachliteratur mithilfe zweier Reaktionspfade erklärt: Zum einen durch die exocyclische Methylierungsreaktion (Abbildung 15A), bei der durch Methylierung der Seitenkette Ethen und Propen gebildet werden und zum anderen durch die Paringreaktion (Abbildung 15B), bei der durch die Kontraktion des Ringes die Länge der Seitenkette wächst und die resultierenden Produkte Propen und *iso*-Buten sind.^[70] Die Initiierung der Methanolumsetzung (Induktionsphase) erfolgt durch die Ausbildung reaktiver Methoxylgruppen an den Brønsted-sauren Zentren, die durch Weiterreaktion mit Methanol Kohlenwasserstoffe bilden. Ausgeschlossen ist jedoch nicht, dass auch organische Verunreinigungen in den Edukten sowie Templatrückstände im Zeolith für die Bildung des Kohlenwasserstoff-Pools verantwortlich sind.^[66,71,72]

Der vierte Schritt der Methanolumwandlung besteht aus Sekundärreaktionen, wobei ein Gemisch aus höheren Kohlenwasserstoffen, wie z. B. verzweigte Olefine, Aromaten oder Naphthene resultiert. Zu diesen Sekundärreaktionen gehören Alkylierungs-, Isomerisierungs-, Polykondensations-, Wasserstofftransfer- und Crackreaktionen, die parallel ablaufen.

Der fünfte und damit finale Schritt ist die Deaktivierung des Katalysators durch kohlenstoffhaltige Ablagerungen auf der inneren und/oder äußeren Oberfläche des Zeoliths. Der Vorgang der Verkokung ist sehr komplex und bis heute nur teilweise aufgeklärt.^[73,74] Die Bandbreite der Komponenten, die eine Verkokung verursachen, reicht von graphitischen Strukturen bis hin zu polyaromatischen Verbindungen, wodurch eine genaue Analyse der Substanzen schwierig ist. Bei sauren Katalysatoren wird überwiegend die Bildung polyaromatischer Ablagerungen beobachtet, deren Entstehung durch Dehydrierungs-, Polykondensations- und Cyclisierungsreaktionen erklärt werden kann.^[73] Finden die Koksablagerungen innerhalb der Zeolithporen statt, führt dies zur Behinderung der Diffusion und zum Blockieren der Brønsted-sauren Zentren. Bildet sich das Koks hingegen auf der

äußeren Oberfläche werden die Poreneingänge verstopft und die Zugänglichkeit dieser dadurch erschwert bzw. gänzlich verhindert.^[74]

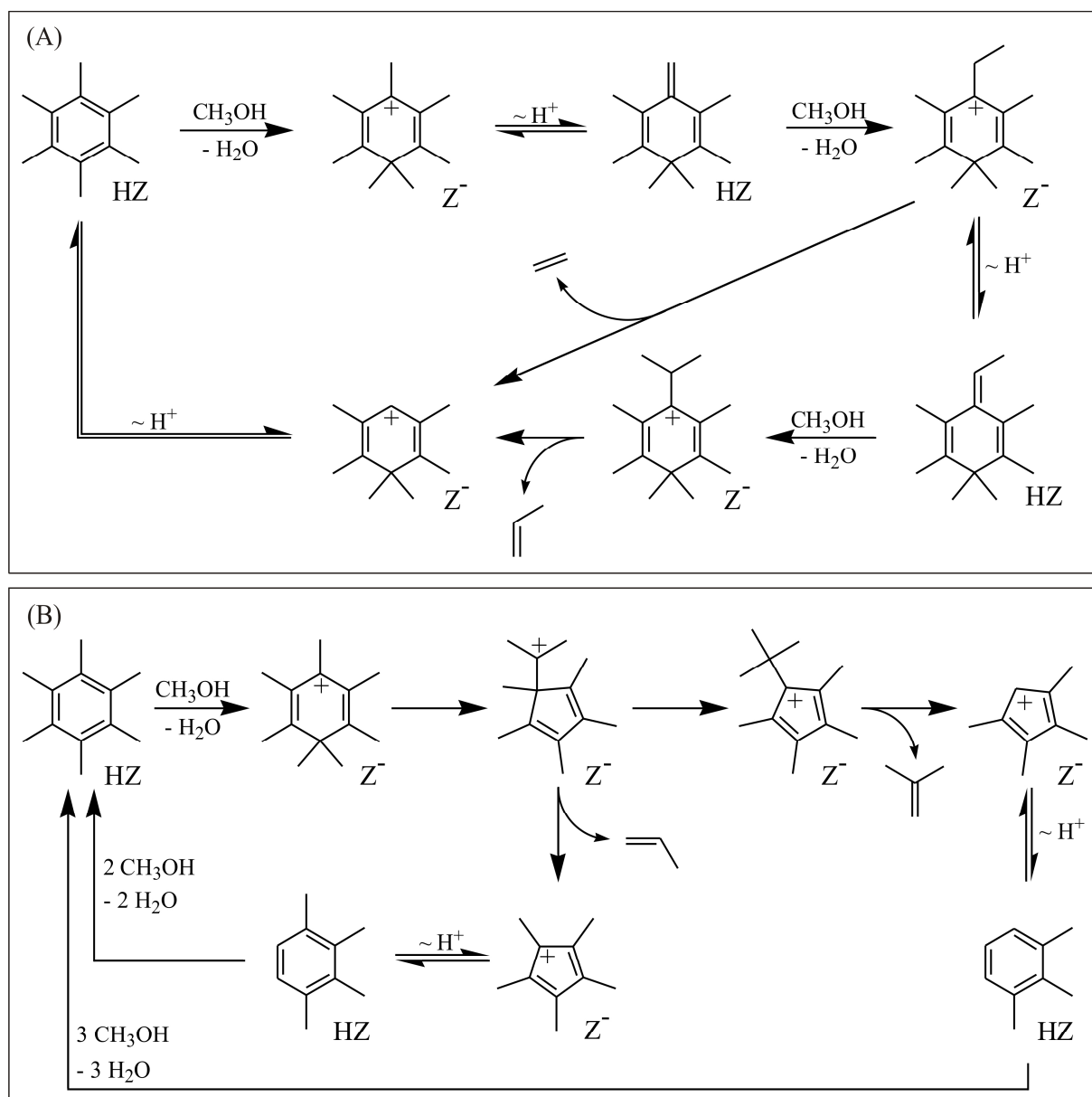


Abbildung 15: Schematische Darstellung der Bildung leichter Olefine durch die (A) exocyclische Methylierungsreaktion und (B) Paringreaktion; HZ = protonierter Zeolith; Z⁻ = deprotonierter Zeolith.^[70]

2.2 Lithium-Ionen-Batterie

Unter dem Begriff Batterie wird die Zusammenschaltung mehrerer, aber auch einzelner galvanischer Elemente verstanden, die die in ihnen gespeicherte chemische Energie direkt in elektrische Energie umwandeln.

Batterien finden heute Verwendung in einer Vielzahl elektrischer Geräte mit dem Vorteil eines netzunabhängigen Betriebs. Das Anwendungsfeld reicht dabei von kleinen portablen Geräten über große mobile Systeme (z. B. Elektrofahrzeug, Satellit) bis hin zu stationären Speichern.

In den vergangenen Jahren haben sich die Lithium-Ionen-Batterien im Bereich der portablen Systeme, wie beispielsweise in tragbaren Computern, Mobiltelefonen oder Digitalkameras erfolgreich durchgesetzt, wodurch die Bedeutung und der Markt für diese Batterietechnologie stetig wächst.^[75] Lithium-Ionen-Batterien bestechen gegenüber anderen Batteriesystemen (z. B. Bleiakku, NiCd, NiMH) durch ihr geringeres Gewicht, höhere Zellspannungen und höhere Energiedichten, da Lithium sowohl das leichteste Metall als auch das mit dem kleinsten Standardelektrodenpotential ist (Tabelle 1).^[76] Des Weiteren weisen Lithium-Ionen-Batterien eine geringe Selbstentladung auf und sind in einem großen Temperaturbereich (-40 ... +70 °C) einsetzbar, was ein breites Anwendungsspektrum ermöglicht. Aufgrund dieser Vorteile sind die Lithium-Ionen-Batterien die Technologie der Zukunft.

Tabelle 1: Vergleich verschiedener Kenngrößen ausgewählter Batteriesysteme.^[76]

	Pb	NiCd	Li-Ion
Ruhespannung (V)	1,2 – 1,5	1,35	4,1
Arbeitsspannung (V)	2,0 – 1,8	1,2 – 1,0	4,0 – 3,0
Arbeitstemperatur (°C)	-20 ... +50	-40 ... +45	-40 ... +70
theoretische spez. Energie (Wh/kg)	170	220	410
spez. Energie (Wh/kg)	30 – 40	40 – 60	90 – 110
Energiedichte (Wh/dm ³)	80 – 120	120 – 170	135 – 155
spez. Leistung (W/kg)	100	300	500
Betriebsjahre	3 – 25	5	5
Selbstentladung, % im Monat bei 20 °C	3 – 5	15 – 20	5 – 15
Zyklisierbarkeit, bis 80 % Restkapazität	200 – 300	700	>1000

2.2.1 Aufbau, Funktionsweise und Komponenten

Abbildung 16 zeigt den schematischen Aufbau einer Lithium-Ionen-Batterie. Diese besteht aus einem Batteriegehäuse, einer räumlich getrennten positiven und negativen Elektrode, den sich an diesen Elektroden befindenden elektrochemisch umsetzbaren Aktivmaterialien, einem die Elektroden verbindenden Stromsammler, einem ionenleitenden Elektrolyten und einem zwischen den Elektroden angeordneten, für Ionen permeablen Separator.

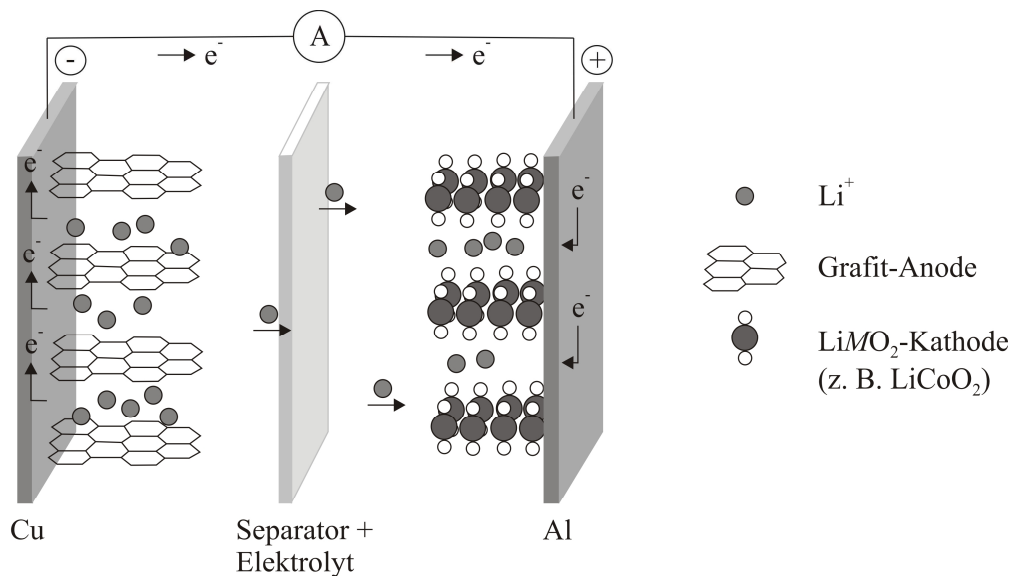
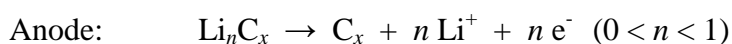


Abbildung 16: Schematische Darstellung einer Lithium-Ionen-Batterie während des Entladevorganges. Beim Laden findet der umgekehrte Prozess statt.^[77]

Die Funktion der Lithium-Ionen-Batterie als sekundäre, d. h. wiederaufladbare, Batterie basiert auf der reversiblen Ein- und Auslagerung von Lithiumionen in die Kristallstrukturen der Aktivmaterialien durch elektrochemische Redoxreaktionen. Der Vorgang der Ein- bzw. Auslagerung wird als Interkalation bzw. Deinterkalation bezeichnet.

Bei der Entladung der Batterie (stromliefernde Reaktion) bewegen sich die durch die Oxidation an der negativen Elektrode (Anode) frei werdenden Elektronen über einen externen Stromkreis zur positiven Elektrode (Kathode) und bewirken an dieser eine Reduktion. Gleichzeitig erfolgt zur Erhaltung der Ladungsneutralität die Deinterkalation der Lithiumionen auf der Anodenseite. Diese Ionen diffundieren durch den Elektrolyten zur Kathode, um an dieser in das Aktivmaterial zu interkalieren. Die entsprechenden Elektrodenreaktionen für den Entladevorgang lauten wie folgt:^[78]



Beim Ladevorgang finden die elektrochemischen Prozesse an den Elektroden in umgekehrter Reihenfolge statt, wobei elektrische Energie von außen zugeführt werden muss.

Die aktiven Komponenten einer Lithium-Ionen-Batterie sind die interkalationsfähigen Kathoden- und Anodenmaterialien sowie der Elektrolyt. Für die Konstruktion einer Batterie sind daher vielfältige Möglichkeiten von Elektrodenkombinationen denkbar.

Als mögliche Kathodenmaterialien für wiederaufladbare Lithium-Ionen-Batterien wurden schichtartig aufgebaute Dichalcogenide und deren höheren Homologe sowie Schichtoxide und anorganische Lithium-Übergangsmetalloxide untersucht.^[79] Die Chalcogenide bzw. Schichtoxide konnten sich jedoch aufgrund der geringen Zellspannungen bzw. Kapazitäten kommerziell nicht durchsetzen, sodass der Fokus heute überwiegend auf den Lithium-Übergangsmetalloxiden liegt. Diese Interkalationsverbindungen untergliedern sich hinsichtlich der Dimensionalität ihrer Struktur in eindimensionale, zweidimensionale und dreidimensionale Systeme. Die in der Literatur am meisten diskutierten Kathodenmaterialien sind die schichtartig aufgebauten LiMO_2 -Verbindungen ($M = \text{Sc} - \text{Cu}$)^[80], wobei Lithiumkobaltoxid LiCoO_2 ^[81], Lithiumnickeloxid LiNiO_2 ^[82] und Lithiummanganoxid LiMnO_2 ^[83] die bekanntesten Vertreter sind. Erste kommerzielle Erfolge konnten 1991 mit dem von Sony erstmalig eingesetzten LiCoO_2 erzielt werden.^[84] Dieses Material besitzt eine hohe spezifische Kapazität (ca. 150 mAh/g), eine niedrige Selbstentladungsrate und eine gute elektrochemische Reversibilität. LiNiO_2 ist im Vergleich zu LiCoO_2 elektrochemisch und thermisch instabiler, zeigt aber höhere spezifische Kapazitäten und ist kostengünstiger in der Herstellung. Aus ökologischen und ökonomischen Gründen geht der Trend zu den Manganoxiden. Durch Kombination dieser Oxide zu $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$ -Mischoxiden können die herausragenden Eigenschaften der einzelnen Schichtoxide, wie die Stabilität von LiCoO_2 , die höhere Kapazität von LiNiO_2 sowie die höhere Sicherheit und Umweltverträglichkeit von LiMnO_2 , vereint werden.^[85-88] Die bislang untersuchten Mischoxide verfügen in der Regel über relativ hohe Kapazitäten und gute elektrische Leitfähigkeiten, sind aber thermisch weniger stabil. Zu den Verbindungen mit einem dreidimensionalen Netzwerk zählen die Übergangsmetalloxide mit Spinellstruktur. Der bekannteste Spinell ist LiMn_2O_4 , der sich vor allem durch das hohe Elektrodenpotential und die hohe thermische Stabilität auszeichnet. Nachteilig sind jedoch die geringe chemische Stabilität und die relativ geringe Energiedichte.^[89] Die dritte Gruppe der Übergangsmetalloxide bilden die LiMPO_4 -Verbindungen ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) mit Olivinstruktur, die eindimensionale Röhren für die Einlagerung der Lithiumionen bieten.^[90] Allgemeine Akzeptanz als Alternative zu den

Schichtoxiden erreichte Lithiumeisenphosphat (LiFePO_4) aufgrund seiner Eigenschaften, wie z. B. eine sehr stabile Struktur, gute Umweltverträglichkeit und geringe Herstellungskosten.^[91] Die Verbindung besitzt bei Raumtemperatur eine geringe Leitfähigkeit, die aber durch Mischen mit Kohlenstoff signifikant erhöht werden kann, sodass eine hohe Batterieleistung resultiert.^[92]

Als Aktivmaterialien für Anoden werden lamellare, kohlenstoffreiche Substanzen, Lithium-Übergangsmetalloxide oder Lithium-Metalllegierungen eingesetzt.^[93] Ursprünglich wurde metallisches Lithium als Elektrode verwendet, da es aufgrund seiner geringen Molmasse eine sehr hohe theoretische Kapazität (3860 mAh/g) besitzt. Zudem weist Lithium das kleinste Standardelektrodenpotential mit -3,045 V auf, wodurch in Kombination mit einer geeigneten Kathode Zellspannungen von mehr als 4 V realisiert werden können.^[94] Der Nachteil dieser Zellen ist das von Lithium ausgehende Gefahrenpotential. Durch seine hohe Reaktivität entstehen beim Laden der Zelle an der Anode metallische Lithiumabscheidungen in Form von Dendriten, sodass zum einen die Zyklisierbarkeit sinkt und zum anderen die Gefahr eines Kurzschlusses durch das Wachsen eines Dendriten durch den Separator zur Kathode besteht. Diese Kurzschlüsse, die mit einem drastischen Temperaturanstieg in der Zelle einhergehen, führen bei Überschreitung des Lithiumschmelzpunkts zu Bränden bzw. explosionsartigen Reaktionen mit dem Elektrolyten. Aufgrund dessen setzte der kommerzielle Durchbruch von Lithium-Ionen-Batterien erst mit dem gänzlichen Verzicht auf metallisches Lithium ein. Durch die Verwendung von Interkalationsverbindungen als Anodenmaterialien werden im Vergleich zur Lithiumanode zwar deutlich geringere theoretische Kapazitäten erhalten, jedoch konnten die Sicherheitsbedenken weitgehend ausgeräumt werden. Die als negatives Aktivmaterial untersuchten Lithium-Übergangsmetalloxide sind Spinelle ($\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$, $M = \text{Mn}, \text{Ti}, \dots$)^[95,96], die sehr gute Zyklisierbarkeiten sowie hohe thermische Stabilitäten aufweisen. Nachteilig sind die vergleichsweise geringen spezifischen Kapazitäten (~120 mAh/g) und Energiedichten dieser Verbindungen. Lithium-Metalllegierungen (Li_xM_y , $M = \text{Sn}, \text{Si}, \text{Sb}, \dots$) bzw. Metall-Grafit-Komposite sind aufgrund ihrer höheren spezifischen Kapazitäten gegenüber den Spinellen für den Einsatz als Anode bevorzugt.^[97,98] Allerdings führt die Interkalation von Lithiumionen zu einer beträchtlichen Struktur- und Volumenexpansion (100 – 300 %), wodurch die Zyklenstabilität infolge der resultierenden mechanischen Beanspruchung abnimmt.^[99] Bei der Speicherung von Lithiumionen in den lamellaren Kohlenstoff Grafit, erfolgt hingegen eine Volumenexpansion von nur ca. 10 %, sodass diese Anoden über hervorragende Form- und Zyklenstabilitäten verfügen. Die geringen Herstellungskosten sowie die vergleichsweise hohe theoretische Kapazität (372 mAh/g)

führen dazu, dass Graphit aktuell das am häufigsten eingesetzte Anodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien ist.^[93]

Der Elektrolyt, der den Ionentransport zwischen den beiden Elektroden gewährleistet und somit den elektrischen Stromkreis komplettiert, ist eine Flüssigkeit bestehend aus einem Lösungsmittel und einem darin gelösten Leitsalz.^[77] Aufgrund der hohen Reaktivität des Lithiums können nur nichtwässrige Elektrolyte verwendet werden. Als geeignete Lösungsmittel haben sich daher Gemische aus zyklischen Carbonaten (z. B. Ethylencarbonat, Propylencarbonat) mit offenkettigen Carbonaten (z. B. Diethylcarbonat, Dimethylcarbonat) erwiesen. Diese aprotischen Lösungsmittelgemische sind chemisch sowie elektrochemisch sehr beständig und auch bei hohen Zellspannungen gegenüber den starken Oxidations- und Reduktionsmitteln (Aktivmaterialien der Elektroden) inert. Zur Erhöhung der Leitfähigkeit werden gut lösliche und elektrochemisch stabile Leitsalze wie z. B. Lithiumfluorophosphat (LiPF_6), Lithiumtetrafluoroborat (LiBF_4), Lithiumhexafluoroarsenat (LiAsF_6) oder Lithiumperchlorat (LiClO_4) eingesetzt, wobei LiPF_6 das in der Industrie gebräuchlichste Salz ist. Die Salze LiAsF_6 und LiClO_4 sind aufgrund ihrer Giftigkeit und potentiellen Explosionsgefahr für kommerzielle Systeme unerwünscht und werden ausschließlich im Labormaßstab eingesetzt. Neben den Flüssigelektrolyten kommen Fest- bzw. Polymerelektrolyte zum Einsatz, bei denen entweder das Leitsalz in Makromolekülen gelöst oder der Elektrolyt in einer Polymermatrix eingebettet ist.^[77,100] Auf eine nähere Betrachtung dieses Elektrolyttyps wird in dieser Arbeit verzichtet, da ausschließlich mit einem Flüssigelektrolyt gearbeitet wurde.

Die inaktiven Komponenten einer Lithium-Ionen-Batterie sind die Stromableiter, auf denen die jeweiligen interkalationsfähigen Aktivmaterialien aufgebracht sind, sowie der Separator.

Als Stromableiter werden Aluminium und Kupfer verwendet, da diese auch bei niedrigen Zellspannungen elektrochemisch stabil sind.^[101]

Der Separator, der für Ionen durchlässig und für Elektronen undurchlässig ist, befindet sich zwischen den Elektroden und isoliert diese voneinander. Auf diese Weise wird ein interner Kurzschluss durch direkten Elektrodenkontakt verhindert. Typische Separatormaterialien sind mikroporöse Membranen aus Polyolefinen wie Polyethylen und Polypropylen oder keramische Verbindungen, die sich durch ihre Flexibilität sowie thermische, chemische und elektrochemische Stabilität auszeichnen.^[102,103]

2.2.2 Batteriekenngrößen

Die Eigenschaften einer Lithium-Ionen-Batterie werden durch verschiedene Kenngrößen und Parameter bestimmt, wobei die Leistungs- und Energiedichte die entscheidenden Kriterien sind. Ein genereller Vergleich mit anderen sekundären Systemen ist jedoch schwierig, da die Kenngrößen zum Teil von der Batteriegröße und von den Betriebsbedingungen abhängig sind.

Zellspannung

Die Zellspannung U einer Lithium-Ionen-Batterie lässt sich aus den thermodynamischen Daten der einzelnen Elektrodenreaktionen berechnen und ist im stromlosen Zustand proportional zur molaren freien Reaktionsenthalpie ΔG und damit zur Differenz der chemischen Potentiale $\varphi_{A/K}(\text{Li})$ der Lithiumatome im Anoden- und Kathodenmaterial:

$$U = \Delta E = E_K - E_A = \frac{-\Delta G_K - (-\Delta G_A)}{z \cdot F} = \frac{\varphi_A(\text{Li}) - \varphi_K(\text{Li})}{z \cdot F} = (\text{V}). \quad (1)$$

Dabei ist die Größe z die Anzahl der zwischen den Elektroden ausgetauschten Elektronen je Formelumsatz und F die Faraday-Konstante.

Die maximale Zellspannung kann durch die Wahl der Aktivmaterialien für die jeweiligen Elektroden festgelegt werden. Da in den meisten Fällen Graphit als Anodenmaterial eingesetzt wird, hat das verwendete Kathodenmaterial den größten Einfluss auf die Zellspannung. Die maximale Zellspannung kann infolge des Ohmschen Widerstands bzw. gehemmter Elektrodengleichgewichte in der Praxis bei fließendem Strom nicht vollständig realisiert werden. Desweiteren ist die Zellspannung vom jeweiligen Ladezustand der Zelle abhängig, da sich mit dem variierenden Lithiumgehalt auch die chemischen Potentiale der Elektroden gemäß

$$\varphi(\text{Li}) = \varphi^\circ(\text{Li}) + RT \ln a \quad (2)$$

ändern. In der Gleichung ist R die universelle Gaskonstante, T die Temperatur des Systems und a die Aktivität von Lithium. Die Abhängigkeit der Zellspannung vom Ladezustand wird in sogenannten Lade-/Entladekurven (vgl. Abbildung 25, Kapitel 3.3) dargestellt, wobei für jede Kombination von Elektrodenmaterialien charakteristische Verläufe resultieren. Um Zellspannungen verschiedener Anoden- und Kathodenmaterialien vergleichbar zu machen, ist es daher üblich die jeweiligen Elektrodenpotentiale gegen das konstante Potential von metallischem Lithium zu messen ($a = 1$).

Kapazität / Spezifische Ladung / Ladungsdichte / C-Rate

Die Kapazität bzw. Speicherfähigkeit C gibt die entnehmbare Ladung Q einer Batterie an und wird durch die Anzahl der während der elektrochemischen Reaktion an den Aktivmassen umgesetzten Elektronen bestimmt:

$$C = Q = I \cdot t = n \cdot z \cdot F = (\text{Ah}). \quad (3)$$

In der Formel stellt n die umgesetzte Stoffmenge, z die Anzahl der transferierten Elektronen pro Formelumsatz und F die Faraday-Konstante dar.

Um verschiedene Elektrodenmaterialien miteinander vergleichen zu können, wird die Kapazität auf die Masse (gravimetrisch) bzw. Volumen (volumetrisch) bezogen und als spezifische Ladung C_g bzw. Ladungsdichte C_v bezeichnet:

$$C_g = \frac{C}{m} = (\text{Ah/kg}) \quad \text{bzw.} \quad C_v = \frac{C \cdot \rho}{m} = (\text{Ah/dm}^3) \quad (4)$$

mit der Molekülmasse m und der Dichte ρ .

Als ein Bruchteil bzw. Vielfaches der Kapazität wird oft der Lade-/Entladestrom einer Batterie, die sogenannte C_n -Rate, angegeben. Diese ist für einen vollständigen Lade/Entladevorgang aus dem Quotient der Kapazität C (in Ah) und der Zeit t (in h) definiert:

$$C_n = I = \frac{C}{t}. \quad (5)$$

Wird beispielsweise eine Entladerate von 1C bei einer Batterie mit einer Kapazität von 1000 mAh gewählt, so fließt eine Stunde ein Strom von 1000 mA. Wird die gleiche Batterie bei 2C entladen, fließt für 30 Minuten ein Strom von 2000 mA, bei 0,5C entsprechend 500 mA für zwei Stunden.

Spezifische Energie / Energiedichte

Als Maß für die gespeicherte Energie in einer Batterie haben sich die spezifischen Größen erwiesen. Die Energie pro Masse- (gravimetrisch) bzw. Volumeneinheit (volumetrisch) wird als spezifische Energie E_g bzw. Energiedichte E_v bezeichnet und berechnet sich aus dem Produkt der spezifischen Ladung C_g bzw. Ladungsdichte C_v und der Zellspannung U :

$$E_g = C_g \cdot U = (\text{Wh/kg}) \quad \text{bzw.} \quad E_v = C_v \cdot U = (\text{Wh/dm}^3). \quad (6)$$

Demzufolge wird eine Batterie mit hohem Energieinhalt dann erhalten, wenn zwei Aktivmaterialien mit großer Kapazität kombiniert werden und die Zellspannung hoch ist, d. h.

wenn die Redoxpotentiale der Elektroden weit auseinander liegen. Die daraus resultierenden theoretischen Werte können jedoch praktisch nicht realisiert werden, da eine Batterie nicht nur aus den Aktivmaterialien, sondern auch aus zusätzlichen inaktiven Komponenten (z. B. Stromableiter, Separator) besteht. So betragen die tatsächlich erzielten Energiedichten in den bislang entwickelten Batterien etwa 20 – 30 % der theoretischen Werte.

Spezifische Leistung / Leistungsdichte

Die von der Batterie abgegebene elektrische Leistung P wird auch als Strombelastbarkeit bezeichnet und ist das Produkt zwischen der Zellspannung U und der Stromstärke I :

$$P = U \cdot I = (W). \quad (7)$$

Wird die elektrische Leistung auf die Masse bzw. das Volumen bezogen, so wird die spezifische Leistung P_g (in W/kg) bzw. Leistungsdichte P_v (in W/dm³) erhalten.

Von entscheidender Bedeutung für die Leistung einer Batterie ist die Geschwindigkeit der elektrochemischen Reaktionen an den Elektroden. Um eine hohe Leistung zu erreichen, müssen diese möglichst schnell ablaufen. Dabei wird die Geschwindigkeit durch die Elektronen- und Ionentransfers innerhalb der Elektroden und der Elektrode/Elektrolyt-Grenzflächen, sowie vom Ionentransport im Elektrolyt bestimmt. Zusätzlich beschränkt der Innenwiderstand der Zelle die Leistung der Batterie.

Zyklusstabilität / Lebensdauer

Unter einem Zyklus wird ein vollständiger Lade-/Entladevorgang verstanden. Die Zyklusstabilität gibt dabei die Anzahl der Zyklen bis zum Erreichen einer Restkapazität von 80 % wieder und stellt gleichzeitig die Lebensdauer einer Lithium-Ionen-Batterie dar, die ein wichtiger Parameter für die Beschreibung der Leistungsfähigkeit einer Batterie ist. Um eine hohe Lebensdauer bzw. stabile Batterieleistung gewährleisten zu können, ist es wichtig, dass die ablaufenden Redoxprozesse über Hunderte von Zyklen hochreversibel verlaufen.

2.2.3 Lithium-Übergangsmetalloxide

Lithium-Übergangsmetalloxide sind interkalationsfähige Verbindungen und stellen die Kathodenmaterialien bei den derzeit im Einsatz befindlichen Lithium-Ionen-Batterien dar. In diesem Abschnitt werden die Strukturen und Synthesemöglichkeiten der in dieser Arbeit untersuchten Oxide vorgestellt.

2.2.3.1 LiMO_2 ($M = \text{Co}, \text{Mn}$)

Die Lithium-Übergangsmetalloxide mit der formalen Zusammensetzung LiMO_2 sind die am häufigsten untersuchten Kathodenmaterialien und weisen eine zweidimensionale Schichtstruktur für die Interkalation von Lithiumionen auf.

LiCoO_2 ist das zur Zeit am häufigsten eingesetzte Kathodenmaterial für Anwendungen im Konsumerbereich. Es besitzt eine sehr gute spezifische Speicherkapazität für Lithiumionen ($\sim 150 \text{ mAh/g}$), ist chemisch stabil und zeigt eine gute elektrochemische Reversibilität. Allerdings hat es im Vergleich zu den anderen Oxiden wesentlich höhere Kosten pro Kilowattstunde.

Lithiiertes Manganoxid (LiMnO_2) ist aufgrund seiner Struktur deutlich stabiler als LiCoO_2 . Des Weiteren ist es ungiftig und die thermische Zersetzung findet erst bei höheren Temperaturen statt. Obwohl es eine geringere spezifische Speicherkapazität ($\sim 100 \text{ mAh/g}$) aufweist, ist es aus wirtschaftlicher Sicht durch die niedrigeren Kosten pro Kilowattstunde ein geeignetes Kathodenmaterial.

LiCoO_2

Für das Übergangsmetalloxid LiCoO_2 sind zwei stabile Modifikationen bekannt, deren Kristallstrukturen sich lediglich in der räumlichen Anordnung der Kationen unterscheiden. Welche dieser Strukturen auftritt, ist von der Synthesemethode abhängig, wodurch sich in der Literatur die Bezeichnungen Hochtemperatur- LiCoO_2 (HT) und Tieftemperatur- LiCoO_2 (LT) etabliert haben.^[104] In Bezug auf die elektrochemischen Eigenschaften ergeben sich, auch strukturebedingt, deutliche Unterschiede. So liegt beispielsweise die spezifische Kapazität für die erste Entladung von HT- LiCoO_2 bei $130 - 140 \text{ mAh/g}$ und die der LT-Phase bei 80 mAh/g .

HT- LiCoO_2 weist eine geordnete Schichtstruktur auf, die in Abbildung 17 dargestellt ist. Die Verbindung kristallisiert in der rhomboedrischen Raumgruppe $R\bar{3}m$ (Nr. 166) mit den Zellparametern $a = 2,814(2) \text{ \AA}$ und $c = 14,043(5) \text{ \AA}$ für die hexagonale Aufstellung und ist

isostrukturell zum α -NaFeO₂-Typ.^[105] Die Kristallstruktur lässt sich als kubisch-dichteste Packung aus Sauerstoffionen beschreiben, in welcher entlang der Raumdiagonalen [111] die Oktaederlücken alternierend mit Kobalt- und Lithiumionen besetzt sind. Bei Betrachtung des resultierenden c/a -Verhältnisses fällt auf, dass dieses mit 4,990 von dem einer ideal kubisch-dichtesten Packung ($c/a = 4,899$) abweicht, wodurch die Struktur etwas verzerrt vorliegt. Diese Verzerrung basiert auf den unterschiedlichen Bindungslängen der MO₆-Oktaeder ($M = \text{Co}^{3+}, \text{Li}^+$), welche sich aus der Summe der entsprechenden Ionenradien ergeben ($\text{Li}^+ = 0,714 \text{ \AA}$, $\text{Co}^{3+} = 0,545 \text{ \AA}$, $\text{O}^{2-} = 1,376 \text{ \AA}$). Aufgrund dessen liegen in der Struktur die LiO₆-Oktaeder in gestreckter und die CoO₆-Oktaeder in gestauchter Form vor.

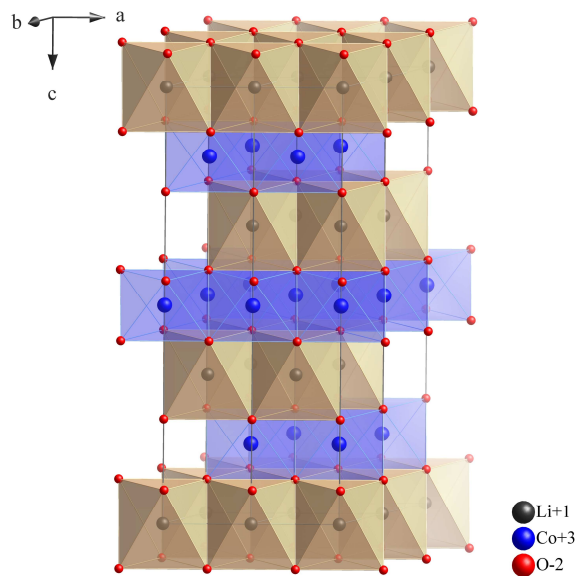


Abbildung 17: Kristallstruktur von HT-LiCoO₂; beige: LiO₆-Oktaeder, blau: CoO₆-Oktaeder.^[106]

HT-LiCoO₂ wird bei hohen Synthesetemperaturen durch Festkörperreaktionen von Salzen und/oder Oxiden bei 850 – 900 °C erhalten.^[107-110] Heute werden bevorzugt Synthesen durchgeführt, die in flüssigen Medien und bei niedrigeren Temperaturen erfolgen, wodurch homogenere Produkte mit einheitlichen Partikelgrößen resultieren. Beispiele hierfür sind hydrothermale Synthesen bei ca. 200 °C^[111-113], Sol-Gel-Synthesen bei Temperaturen > 600 °C^[114-116] und Mikroemulsionssynthesen bei Temperaturen im Bereich von 600 °C bis 800 °C^[117-119].

LT-LiCoO₂ resultiert bei Synthesetemperaturen bis ca. 400 °C.^[120] Die Verbindung kristallisiert in einer spinellartigen Struktur in der kubischen Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ (Nr. 227) mit dem Zellparameter $a = 8,008(7) \text{ \AA}$.^[121] Veranschaulichen lässt sich die Struktur als

kubisch-dichteste Packung von Sauerstoffionen, in der entlang der (111)-Ebene die Oktaederlücken alternierend zu $\frac{3}{4}$ mit Kobalt- und zu $\frac{1}{4}$ mit Lithiumionen bzw. zu $\frac{1}{4}$ mit Kobalt- und zu $\frac{3}{4}$ mit Lithiumionen besetzt sind.^[122] Eine weitere Verfeinerung der Beugungsdaten zeigte, dass die Struktur auch als rhomboedrische Schichtstruktur in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ (analog HT-LiCoO₂) beschrieben werden kann.^[123,124] Die Zellparameter sind mit $a = 2,829(7) \text{ \AA}$ und $c = 13,868(4) \text{ \AA}$ bestimmt, wodurch das resultierende c/a -Verhältnis 4,9 beträgt und damit sehr nah an dem der idealen kubisch-dichtesten Sauerstoffpackung mit $c/a = 4,899$ liegt. Die Schichtstruktur ist dabei nicht ideal geordnet, da sich ca. 6 % der Kobaltionen in den Oktaederlücken der Lithiumschichten befinden.^[123] Aufgrund der Tatsache, dass die Beugungsdaten beider Strukturtypen sehr große Ähnlichkeiten aufweisen und dass die Kationenverteilung zwischen der Schicht- und der Spinellstruktur liegt, wird LT-LiCoO₂ auch als Quasi-Spinell-Phase bezeichnet.

Synthetisch kann LT-LiCoO₂ mithilfe der Sol-Gel-^[125,126] oder der Mikroemulsionsmethode^[118,127] hergestellt werden.

LiMnO₂

LiMnO₂ ist polymorph und existiert in drei bekannten Modifikationen: eine orthorhombische Schichtstruktur, eine monokline Schichtstruktur sowie eine tetragonale Struktur. Für den Einsatz als Kathodenmaterial in Lithium-Ionen-Batterien hat sich die orthorhombische Phase, aufgrund der besseren Stabilität der Struktur und den höheren spezifischen Entladekapazitäten im Vergleich zu den anderen beiden Phasen, durchgesetzt.^[128]

Die Verbindung LiMnO₂ ist im Gegensatz zum HT-LiCoO₂ in der idealen α -NaFeO₂-Schichtstruktur (Steinsalz) metastabil. Sie kristallisiert in der orthorhombischen Variante der Steinsalzstruktur in der Raumgruppe $Pmmn$ (Nr. 59) mit den Zellparametern $a = 2,803(7) \text{ \AA}$, $b = 5,741(9) \text{ \AA}$ und $c = 4,572(5) \text{ \AA}$.^[129] Die Struktur der orthorhombischen Phase (o -LiMnO₂) besteht aus wellenförmigen Schichten kantenverknüpfter LiO₆- bzw. MnO₆-Oktaeder, wobei die Schichten alternierend angeordnet sind (Abbildung 18). Die Abweichung von der idealen Steinsalzstruktur resultiert aus der durch den Jahn-Teller-Effekt hervorgerufenen charakteristischen Verzerrung der Oktaeder von high-spin Mn³⁺-Ionen (d^4 -Konfiguration), wobei die Elongation der MnO₆-Oktaeder 14,1 % beträgt.

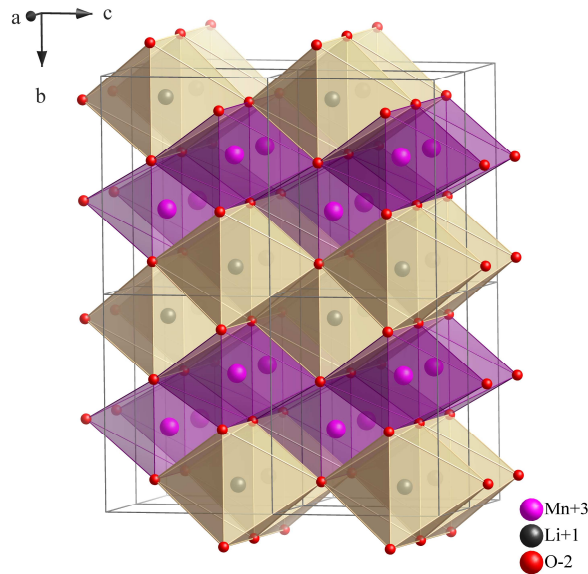


Abbildung 18: Kristallstruktur von *o*-LiMnO₂; beige: LiO₆-Oktaeder, rosa: MnO₆-Oktaeder.^[129]

Synthetisch wird *o*-LiMnO₂ durch Festkörperreaktionen^[130-133], bei denen unterschiedliche Manganoxide mit Lithiumsalzen bei hohen Temperaturen (> 700 °C) umgesetzt werden oder durch verschiedene nasschemische Verfahren wie die Hydrothermal-^[134-136], Sol-Gel-^[137,138] und Mikroemulsionsmethode^[139-141] hergestellt.

Die zweite Modifikation von LiMnO₂ (*m*-LiMnO₂) ist die metastabile Schichtstruktur vom α -NaFeO₂-Typ (vgl. LiCoO₂). Aufgrund des starken Jahn-Teller-Effekts der high-spin Mn³⁺-Ionen sind die MnO₆-Oktaeder verzerrt, sodass die Verbindung nicht in der ideal rhomboedrischen sondern in der monoklinen Raumgruppe *C2/m* (Nr. 12) mit den Zellparametern $a = 5,438(8) \text{ \AA}$, $b = 2,808(6) \text{ \AA}$ und $c = 5,387(9) \text{ \AA}$ kristallisiert.^[142]

Eine phasenreine Synthese von *m*-LiMnO₂ ist wegen der instabilen Struktur recht schwierig^[143,144] und konnte bislang nur durch Ionenaustauschreaktionen von α -NaMnO₂ unter Verwendung von LiCl oder LiBr erhalten werden.^[142,145-147]

Die dritte polymorphe Phase von LiMnO₂ (\triangleq Li₂Mn₂O₄) besitzt eine tetragonale Struktur (*I4₁/amd*, Nr. 141) mit den Zellparametern $a = 5,650(5) \text{ \AA}$ und $c = 9,242(2) \text{ \AA}$.^[148] Diese wird durch die chemische Lithiierung des LiMn₂O₄-Spinells erhalten und wandelt sich bei Temperaturen oberhalb von 500 °C langsam in die stabile orthorhombische Phase um.^[89]

2.2.3.2 LiMPO_4 ($M = \text{Fe, Mn}$)

Die Lithium-Übergangsmetalloxide mit der Summenformel LiMPO_4 sind als Kathodenmaterialien interessante Nachfolger der Schichtoxide und weisen eine eindimensionale Röhrenstruktur für die Einlagerung von Lithiumionen auf.

Lithiumeisenphosphat (LiFePO_4) wird bereits erfolgreich als Kathodenmaterial verwendet. Gegenüber LiCoO_2 ist es deutlich preiswerter, umweltverträglicher und bei hohen Temperaturen thermisch stabiler. Des Weiteren besitzt das Material eine akzeptable Speicherkapazität für Lithiumionen (140–160 mAh/g) und zeigt eine hohe Zyklenstabilität, womit sich eine Anwendung im automotiven Bereich anbietet.

Eine Alternative zu LiFePO_4 ist das Lithiummanganphosphat (LiMnPO_4). Dieses Material zeigt im Vergleich ähnliche spezifische Kapazitäten, aber eine deutlich höhere Arbeitsspannung aufgrund des höheren $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ -Redoxpotentials (LiMnPO_4 : 4,1 V vs. Li/Li^+ , LiFePO_4 : 3,4 V vs. Li/Li^+)^[90].

Ein großer Nachteil der LiMPO_4 -Verbindungen ist deren eingeschränkte elektrische Leitfähigkeit, welche durch kleinere Partikelgrößen oder durch Kohlenstoffzusätze erhöht werden kann.^[92,149-151] Kleinere Partikel bedeuten jedoch geringere Elektrodendichten und dementsprechend geringere Energiedichten. Hingegen wird für eine gute Leitfähigkeit eine große Menge Kohlenstoff benötigt, was ebenfalls zu geringen Energiedichten führt und zusätzlich das Elektrodengewicht erhöht. Aufgrund dieser Problematik ist bislang der kommerzielle Durchbruch dieser Kathodenmaterialien eingeschränkt.

Sowohl LiFePO_4 als auch LiMnPO_4 kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62) mit den in Tabelle 2 angegebenen Zellparametern und besitzen die Olivinstruktur.

Tabelle 2: Zellparameter von LiMPO_4 ($M = \text{Fe, Mn}$).^[152,153]

	a (Å)	b (Å)	c (Å)
LiFePO_4 ^[152]	10,324(1)	6,004(5)	4,695(3)
LiMnPO_4 ^[153]	10,437(4)	6,097(3)	4,741(2)

Die Olivinstruktur (Abbildung 19) kann als eine verzerrte hexagonal-dichteste Packung von Sauerstoffionen beschrieben werden, in der $\frac{1}{8}$ der Tetraederlücken mit Phosphorionen und die Hälfte der Oktaederlücken mit Lithium- und M^{2+} -Ionen ($M = \text{Fe, Mn}$) besetzt sind. Die MO_6 -Oktaederschichten in der *bc*-Ebene sind untereinander eckenverknüpft, während die

parallel zur b -Achse verlaufenden linearen LiO_6 -Oktaederketten untereinander kantenverknüpft sind. Die Verknüpfung der MO_6 - und LiO_6 -Oktaederketten untereinander erfolgt über die gemeinsamen Ecken und Kanten der isolierten PO_4 -Tetraeder, wodurch eine stabile, dreidimensionale Struktur resultiert.

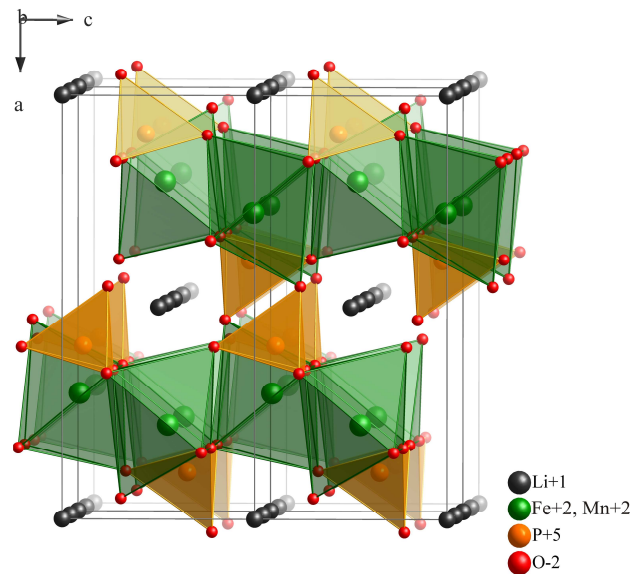


Abbildung 19: Olivinstruktur von LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}$); orange: PO_4 -Tetraeder, grün: FeO_6 - bzw. MnO_6 -Oktaeder.^[152,153]

Für die Synthese von LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}$) stehen verschiedene Methoden zur Auswahl, wobei die Festkörperreaktion^[91,154,155], die Hydrothermalsynthese^[156-158], das Sol-Gel-Verfahren^[151,159,160] und der Polyol-Prozess^[161,162] die am häufigsten eingesetzten Methoden sind.

2.3 Mikrowellensynthesen

Die Entwicklung von neuen, schnellen und energieeffizienten Synthesewegen ist ein wichtiger Aspekt in der Materialchemie. Eine sehr einfache, zeit- und energiesparende Methode stellt die Mikrowellentechnologie dar, die speziell für die Stoffsynthese in den letzten Jahren immer mehr an Bedeutung gewonnen hat.

Unter dem Trivialnamen Mikrowellen werden elektromagnetische Strahlungen mit Wellenlängen zwischen 1 mm und 1 m (Frequenzbereich: 0,3 – 300 GHz) verstanden, die somit im elektromagnetischen Spektrum zwischen der IR- und Radiostrahlung liegen. Zum Einsatz kommen Mikrowellen beispielsweise in der Radartechnik, im drahtlosen Kommunikationsbereich (z. B. Bluetooth, WLAN) oder im Haushalt.

Ein Labormikrowellengerät (kurz Labormikrowelle) besteht grundlegend aus einem Gehäuse, einem metallischen Reaktionsraum mit Drehteller, einem Magnetron, Regeleinheiten für Leistung, Temperatur, Druck und Zeit sowie einem Rührwerk. Weiterhin können die Labormikrowellen optional über eine eingebaute Kamera verfügen, um die ablaufende Reaktion optisch zu verfolgen. Das wichtigste Bauteil einer Labormikrowelle ist das Magnetron, welches die Mikrowellen (meist 2,45 GHz) erzeugt, die anschließend über Öffnungen in den Reaktionsraum gelangen. Die metallischen Wände des Reaktionsraums reflektieren die Strahlung zusätzlich, wodurch eine gleichmäßige Verteilung der Strahlung gewährleistet wird. Ebenso dient der Drehteller dem Zweck einer gleichmäßigen Einwirkung der Strahlung auf die Probe, während das Gehäuse das Austreten der Mikrowellen verhindert und somit die Energieeffizienz steigert.

Die Mikrowellenchemie basiert auf der Erwärmung mikrowellenaktiver Materialien (z. B. Lösungsmittel) durch die Absorption der elektromagnetischen Energie, was als dielektrisches Heizen (engl. Dielectric Heating) bezeichnet wird.^[163] Dabei führen die Mikrowellen aufgrund ihrer geringen Energie bei 2,45 GHz zur Anregung von Molekülen, deren Rotationsbewegungen die Erwärmung bewirkt. Das Maß für die Geschwindigkeit der Erwärmung, d. h. die dielektrische Eigenschaft, eines Materials wird durch den dielektrischen Verlustfaktor $\tan\delta$ beschrieben und gibt an, wieviel elektromagnetische Energie bei einer definierten Frequenz und Temperatur in Wärme umgewandelt wird.^[164] Materialien mit einem hohen dielektrischen Verlustfaktor $\tan\delta$ können, bedingt durch die rasche Absorption der elektromagnetischen Strahlung, extrem schnell aufgeheizt werden. Grundlegend können die Materialien basierend auf ihren Wechselwirkungen mit den Mikrowellen in drei Stoffklassen eingeteilt werden: die reflektierenden, durchlässigen und absorbierenden Stoffe.^[136] Tabelle 3 fasst die Einteilung der Materialien mit zugehörigen Beispielen zusammen.

Tabelle 3: Einteilung der Materialien entsprechend ihrer Wechselwirkungen mit den Mikrowellen.^[136,164]

Einteilung	Beispiel
reflektierend	Metalle (z. B. Kupfer), Legierungen (z. B. Messing)
durchlässig	Quarzglas, Gläser, Teflon
absorbierend	Graphit, polare Lösungsmittel, wässrige Lösungen

Allein unter dem Aspekt der Zeitersparnis wird die Mikrowellentechnologie für die Synthesen von zahlreichen organischen^[165] und anorganischen Verbindungen verwendet. Im Bereich der anorganischen Materialien sind Vorschriften für die Herstellung von Metallen (z. B. Pt, Au,

Ag)^[166-168], Metalloxiden (z. B. ZnO, CeO₂, LiCoO₂)^[169-171], Metallchalkogeniden (z. B. Bi₂S₃, CdSe, PbTe)^[172-174], Metallphosphaten (z. B. LaPO₄, NiPO₄, LiFePO₄)^[175-177] und Zeolithen (z. B. LTL, LiLSX, ZSM-5)^[178-180], aber unter anderem auch für Hybridmaterialien^[181] oder Kohlenstoff-Nanoröhren^[182] bekannt. Hierbei wird in vielen Fällen eine klassische Synthesemethode mit der unkonventionellen Mikrowellenmethode kombiniert.

Neben der enormen Verkürzung der Reaktionszeit aufgrund der hohen Aufheizraten durch die direkte Erwärmung der Reagenzien liegen die weiteren Vorteile der Mikrowellentechnologie gegenüber den klassischen (konventionellen) Heizmethoden in der exzellenten Kontrolle der Reaktionsparameter (z. B. Druck, Temperatur) und der damit gewährleisteten Sicherheit, in der erhöhten Selektivität bezüglich auftretender Nebenprodukte, in den gesteigerten Ausbeuten, in der guten Reproduzierbarkeit sowie in der Automatisierung des Prozesses.

3 Analysenmethoden

3.1 Gasadsorption

Adsorptionsprozesse besitzen seit langer Zeit einen großen Stellenwert im technologischen Bereich, wie beispielsweise in der Gastrennung oder der Katalyse. Zudem stellt die Adsorption eine wichtige Charakterisierungsmethode für Struktur- und Oberflächeneigenschaften von Pulvern und porösen Materialien dar.

Unter dem Begriff Adsorption (lat.: adsorbere = ansaugen) wird die Anlagerung von Teilchen (Atome, Moleküle, Ionen usw.) einer oder mehrerer Teilchensorten aus einer flüssigen oder gasförmigen Phase an die Oberfläche eines Festkörpers oder Flüssigkeit verstanden, wodurch kontinuierlich eine Konzentrationsänderung an der Phasengrenzfläche stattfindet. Der entgegengesetzte Vorgang ist die Desorption.

Je nach Stärke der Wechselwirkungen eines Adsorbats (adsorbiertes Teilchen) mit der Oberfläche (Adsorbens) werden die zwei Prozessarten Physisorption und Chemisorption unterschieden.^[183] Bei der Physisorption wirken schwache, aber weitreichende Van-der-Waals-Kräfte, wodurch zusätzlich eine Adsorption an der bestehenden Adsorbatschicht in Form von Multischichten möglich ist. Die Physisorption ist ein exothermer Prozess und die Adsorptionseenthalpie liegt im Größenordnungsbereich der Kondensationseenthalpie des Adsorptivs. Die Chemisorption beruht auf wesentlich stärkeren Bindungskräften, wobei zwischen dem Adsorbat und dem Adsorbens chemische Bindungen ausgebildet werden. Durch diese Wechselwirkung ist die Ausbildung lediglich einer Adsorbatschicht (Monoschicht) möglich.

Für Gasadsorptionsmessungen wurden die Methoden der Volumetrie, der Gravimetrie, der Volumetrie/Gravimetrie, der Oszillometrie und der Impedanz entwickelt. Dabei richtet sich die Wahl der zu verwendenden Methode nach der Art des zu adsorbierenden Gases oder Gasgemisches, dem Adsorbens, dem Druck- und Temperaturbereich sowie dem gewünschten Informationsgehalt.^[184]

Die Darstellung einer Adsorptionsisotherme bei einer definierten Messtemperatur erfolgt durch die Auftragung der spezifischen Adsorbatmenge bei Normalbedingungen (0 °C, 1,013 bar) gegen den Relativdruck p/p_0 , wobei p den Druck und p_0 den Sättigungsdampfdruck des Adsorptivs beschreibt. Der Verlauf der Isotherme ist dabei abhängig von den strukturellen Adsorbenseigenschaften, dem Adsorptiv sowie den Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Adsorbens und wird nach der IUPAC in sechs Klassen eingeteilt (Abbildung 20).^[185]

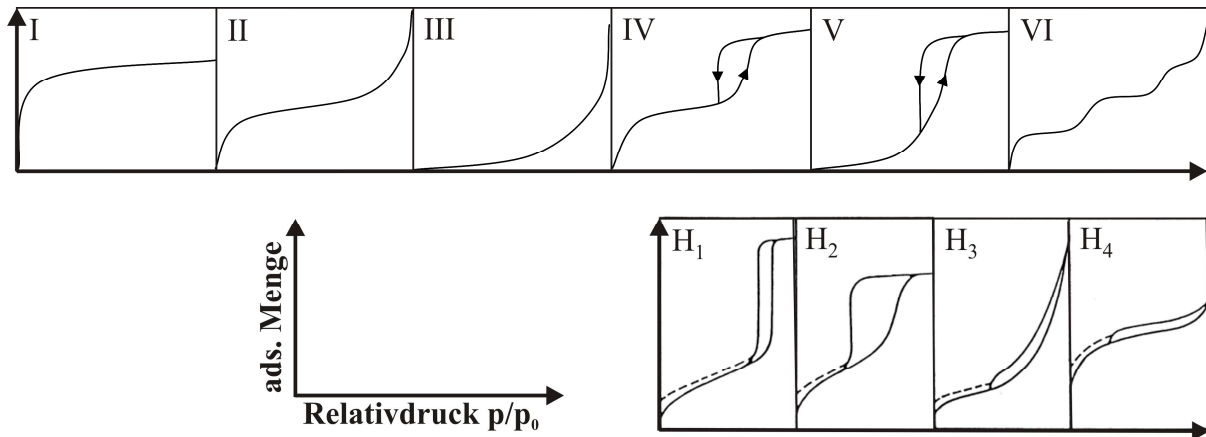


Abbildung 20: Physisorptionsisothermen- (I-VI) und Hystereseschleifentypen (H_1 - H_4) nach der IUPAC-Klassifizierung.^[185]

Die Typ I-Isotherme ist charakteristisch für mikroporöse Substanzen und zeigt schon bei kleinen Relativdrücken ein Plateau aufgrund der vollständig gefüllten Mikroporen. Die Typ II-Isotherme zeigt die Adsorption für unporöse und makroporöse Materialien. Charakteristisch ist die Ausbildung einer Monoschicht des Adsorbats bei kleinen Relativdrücken, gefolgt von einem linearen Anstieg infolge der Ausbildung weiterer Adsorptionsschichten sowie dem Auftreten von interpartikulärer Kapillarkondensation bei hohen Relativdrücken. Typ III-Isothermen werden für schwache Adsorbat-Adsorbens-Wechselwirkungen beobachtet. Für mesoporöse Materialien ist die Typ IV-Isotherme gültig und zeigt bis zu mittleren Relativdrücken den Verlauf der Typ II-Isotherme. Bei höheren Relativdrücken erfolgt ein sprunghafter Anstieg der adsorbierten Menge infolge der Kapillarkondensation innerhalb der Mesoporen, während im Desorptionsprozess eine Verschiebung der Isotherme zu kleineren Relativdrücken (Hystereseschleife) zu beobachten ist. Die Typ V-Isotherme stellt eine Kombination aus den Isothermen des Typs III und IV dar und ist repräsentativ für poröse Materialien mit geringen Adsorbat-Adsorbens-Wechselwirkungen. Der Isothermentyp VI zeigt die Multischichtadsorption auf glatten unporösen Oberflächen. Alle Physisorptionsisothermen, mit Ausnahme derer des Typs IV und V, verlaufen reversibel. Anhand der Form der auftretenden Hystereseschleifen bei den Isothermentypen IV und V können Aussagen über die Porengröße und -struktur des mesoporösen Adsorbens getroffen werden. Die auftretenden Hysterese werden nach der IUPAC in vier verschiedene Typen gegliedert (Abbildung 20).^[185] Die Typ H_1 -Hystereseschleife zeigt einen sehr steilen und schmalen Verlauf, welche für Materialien mit einheitlichen Poren bzw. engen Porengrößenverteilungen charakteristisch ist. Die breite Hystereseschleife des Typs H_2 resultiert für Materialien mit einer komplexen Porenstruktur unterschiedlicher Form und Größe. Der H_3 -Typ ist für

Partikelaggregate bzw. mesoporöse Materialien mit schlitzförmigen Poren charakteristisch. Für Materialien mit Schlitzporenstruktur und einem hohen Anteil an Mikroporen resultiert der H₄-Typ.

3.1.1 Stickstoffphysisorption

Die Stickstoffphysisorption ist das am häufigsten angewendete volumetrische Routineverfahren zur Charakterisierung poröser Materialien hinsichtlich ihrer spezifischen Oberflächen, Porenvolumina und Porengrößenverteilungen.^[185]

Bei dem Verfahren wird unter Vakuum einer zuvor aktivierten und auf -196 °C abgekühlten Probe (Adsorbens) schrittweise definierte Mengen an Stickstoff zudosiert und nach dem Erreichen des Adsorptionsgleichgewichts der Druck in der Messzelle gemessen. Dieser Vorgang wird bis zum Erreichen eines bestimmten Relativdrucks ($p/p_0 = 0 - 1$) wiederholt, wobei anschließend das Volumen des zudosierten Stickstoffs ermittelt wird.

Berechnung der spezifischen Oberfläche

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche kann mathematisch sowohl durch die Langmuir- als auch durch die Brunauer-Emmett-Teller-Theorie (BET-Theorie) erfolgen.

Die Langmuir-Theorie^[186] basiert auf den Annahmen, dass es bei der Adsorption zur Ausbildung einer adsorbierten Monoschicht kommt, wobei alle Adsorptionsplätze auf dem Adsorbens gleichwertig sind und zwischen den adsorbierten Teilchen keine Wechselwirkungen herrschen. Die aus diesen Annahmen hergeleitete Langmuir-Gleichung (Gleichung 8) beschreibt das dynamische Gleichgewicht zwischen dem Bedeckungsgrad der Oberfläche θ und dem Druck p unter Einbeziehung der Gleichgewichtskonstante K .

$$\theta = \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p} \quad \text{mit} \quad K = \frac{k_{\text{ads}}}{k_{\text{des}}} \quad (8)$$

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche mithilfe der Langmuir-Theorie ist aufgrund der Annahme der Monoschichtadsorption vorwiegend für die Chemisorption geeignet, da in der Praxis der Physisorption die Ausbildung von Multischichten unvermeidbar ist.

Die Beschreibung spezifischer Oberflächen für die Multischichtadsorption erfolgt durch die BET-Theorie^[187], welche eine Weiterentwicklung der Langmuir-Theorie darstellt. Die Theorie basiert auf der Modellvorstellung, dass nach der vollständigen Bedeckung der Adsorptionsplätze des Adsorbens in Form einer Monoschicht, die Adsorbatmoleküle ihrerseits als potentielle Adsorptionsplätze für weitere Moleküle unter Ausbildung von

Multischichten fungieren können. Die Multischichten sind gegenüber der Monoschicht schwächer physisorptiv gebunden, wobei die wechselwirkenden Kräfte der Kondensationsenthalpie des Adsorptivs entsprechen. Weiterhin nimmt das Modell an, dass unendlich viele Schichten aufgebaut werden können und zwischen den nebeneinanderliegenden Adsorbatmolekülen keine Wechselwirkungen stattfinden. Gleichung 9 gibt die BET-Gleichung in ihrer linearen Form wieder, welche für die Bestimmung der Oberfläche verwendet wird, wobei p der Gleichgewichtsdruck, p_0 der Sättigungsdampfdruck, V das adsorbierte Gasvolumen beim Gleichgewichtsdruck, V_{mono} das Volumen der adsorbierten Monoschicht und C die Adsorptionskonstante ist.

$$\frac{p}{V \cdot (p_0 - p)} = \frac{1}{V_{mono} \cdot C} + \frac{C-1}{V_{mono} \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (9)$$

Durch Auftragen von $p/V(p_0-p)$ gegen p/p_0 resultiert ein linearer Bereich der Isotherme (meist $p/p_0 = 0,05 - 0,3$), aus dem sich aus dem Anstieg und dem Ordinatenschnittpunkt die Konstante C und das Gasvolumen der Monoschicht V_{mono} ermitteln lässt. Die Berechnung der spezifischen Oberfläche S_{BET} (in m^2/g) erfolgt anhand von Gleichung 10 unter Einbeziehung der Avogadro-Konstante ($N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), dem Oberflächenbedarf eines adsorbierten Stickstoffmoleküls ($\sigma_{N_2} = 0,162 \text{ nm}^2$), dem molaren Normvolumen ($V_m = 22,414 \text{ l/mol}$) und der Probenmasse m_{probe} (in g).

$$S_{BET} = \frac{N_A \cdot V_{mono} \cdot \sigma_{N_2}}{V_m \cdot m_{probe}} \quad (10)$$

Für mikroporöse Materialien kann die lineare Extrapolation im klassischen Relativdruckbereich ($p/p_0 = 0,05 - 0,3$) nicht angewendet werden^[188], da aufgrund des Porenfüllungsmechanismus eine negative Adsorptionskonstante C resultiert. Um einen positiven Wert zu erreichen, sollte daher ein Bereich kleinerer Relativdrücke gewählt werden, in welchem die Messwerte beim Auftragen von $p/V(p_0-p)$ gegen p/p_0 eine lineare Abhängigkeit ergeben. Eine weitere Möglichkeit ist die sogenannte Single-Point-BET-Methode. Die hier extrapolierte Gerade umfasst einen Messpunkt der Isotherme aus dem Relativdruckbereich sowie den Koordinatenursprung. Die spezifische Oberfläche wird entsprechend der BET-Methode aus dem Anstieg der Geraden ermittelt.

Berechnung des spezifischen Porenvolumens

Das spezifische Porenvolumen von porösen Materialien wird mithilfe der t-Methode (engl. thickness) bestimmt, welche erstmals von *Lippens* und *de Boer* 1965 vorgestellt wurde.^[189]

Die empirische Methode beruht auf der Modellvorstellung, dass die Schichtdicke t einer adsorbierten Multischicht vom Gleichgewichtsdruck abhängt und sich aus dem Bedeckungsgrad θ sowie der effektiven Monoschichtdicke d' berechnen lässt (Gleichung 11).

$$t = \theta \cdot d' \quad \text{mit} \quad d' = \frac{M_{N_2}}{\sigma_{N_2} \cdot N_A \cdot \rho_{N_2}} \quad (11)$$

Mit der molaren Masse M_{N_2} (28,01 g/mol), dem Oberflächenbedarf eines adsorbierten Stickstoffmoleküls σ_{N_2} (0,162 nm²), der Avogadro-Konstante N_A (6,022·10²³ mol⁻¹) und der Dichte von flüssigem Stickstoff ρ_{N_2} (0,809 g/cm³) ergibt sich für eine Temperatur von -196 °C für die effektive Monoschichtdicke d' ein Wert von 0,354 nm, welcher mit dem kinetischen Durchmesser eines Stickstoffmoleküls (0,364 nm) sehr gut übereinstimmt.

Zur Erstellung der t-Kurve wird das adsorbierte Volumen aus der gemessenen Stickstoffisotherme gegen die Schichtdicke t aufgetragen (Abbildung 21), wobei t mit der Adsorptionsmessung eines unporösen Referenzmaterials korrigiert wird. Die Bestimmung des Porenvolumens erfolgt durch die Extrapolation des linearen Bereiches der t-Kurve mit einer Geraden. Der Schnittpunkt mit der Ordinate entspricht dabei dem adsorbierten Volumen in den Poren. Je nach vorhandener Porenart im porösen Material kann auf diese Weise das Volumen der Mikro- bzw. Mesoporen ermittelt werden. Mit Kenntnis dieses Porenvolumens und der verwendeten Probenmasse kann anschließend das spezifische Porenvolumen (in cm³/g) berechnet werden.

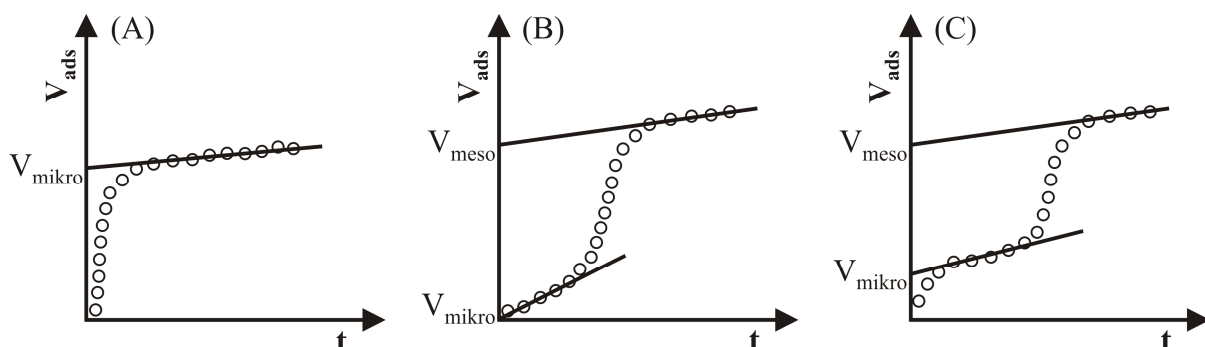


Abbildung 21: Darstellung der t-Kurven eines (A) mikroporösen, (B) mesoporösen und (C) mikro-/mesoporösen Materials zur Bestimmung des Porenvolumens.

Bestimmung der Porengrößenverteilung

Die Porengrößenverteilung poröser Materialien kann einerseits durch klassische makroskopisch-thermodynamische Methoden und andererseits durch die Dichtefunktionaltheorie bestimmt werden.^[188,190]

Eine klassische Methode für die Ermittlung der Porengrößenverteilung von mikroporösen Substanzen ist die Gurvich-Methode. Bei mikroporösen Substanzen die zusätzlich Mesoporen aufweisen, werden empirische Methoden wie z. B. die von *Dubinin-Radushkevich*, *Horváth-Kawazoe* oder *Saito-Foley* verwendet, die wie die Gurvich-Methode auf dem Mikroporenfüllungsmechanismus basieren. Die Bestimmung der Porengrößenverteilung mesoporöser Substanzen erfolgt durch die auf der *Kelvin*-Gleichung^[191] stützende und von *Barrett, Joyner* und *Halenda* entwickelte BJH-Methode, der ein Kapillarkondensationsmechanismus zugrunde liegt.

Mit der Dichtefunktionaltheorie (DFT) existiert ein modernes Verfahren zur Ermittlung der Porengrößenverteilung und kann über den gesamten Mikro- und Mesoporenbereich angewendet werden. Dieses mikroskopisch-thermodynamische Modell wurde auf der Grundlage der statistischen Mathematik entwickelt und berücksichtigt sowohl die flüssig-flüssig- als auch die fest-flüssig-Wechselwirkungen des Adsorbats. Der Zusammenhang zwischen der empirisch bestimmten und der mittels DFT berechneten Adsorptionsisotherme wird durch die GAI-Gleichung (engl. Generalized Adsorption Isotherm) dargestellt.^[192]

3.1.2 Hochdruckadsorption

Die Hochdruckadsorption erfährt ein stetig wachsendes Interesse als Verfahren für weltweit bedeutende Anwendungen (z. B. Prozessentwicklung, Gastrennung und -reinigung) und als Charakterisierungsmethode für die Untersuchung von Gasspeichermaterialien.

Unter dem Begriff der Hochdruckadsorption wird die Adsorption eines Adsorptivs an ein Adsorbens bei einem Druck größer 1 bar verstanden. Bedingt durch die Adsorptionstemperatur resultiert bei kleinen Drücken nur eine geringe Oberflächenbedeckung des Adsorbens mit dem Adsorbat, sodass für die Ausbildung einer vollständigen Monoschicht hohe Drücke nötig sind. Je höher die Prozesstemperatur über der kritischen Temperatur des Adsorptivs liegt, desto höher ist der erforderliche Druck für eine nennenswerte Oberflächenbedeckung des Adsorbens. So wird beispielsweise für die Adsorption von Stickstoff ($\vartheta_{kr} = -139\text{ °C}$) an dem Zeolith 13X bei 35 °C ein Druck von bis zu 20 bar benötigt.^[193]

Die Hochdruckadsorptionsisotherme kann volumetrisch, gravimetrisch oder auch chromatografisch gemessen werden. Die Bestimmung des Totvolumens der jeweiligen Messzelle erfolgt mit Helium. Die experimentell ermittelte Isotherme wird auch Exzessisotherme genannt und durchläuft ein charakteristisches Maximum, wenn die Messung bei ausreichend hohen Drücken durchgeführt wird (Abbildung 22A). Bis zum Erreichen des Maximums kann die Isotherme dem Typ I nach der IUPAC zugeordnet werden.^[185] Als Exzess wird dabei nach *Gibbs* die Dichte an Adsorbatmolekülen bezeichnet, welche aus der Differenz der Dichten zwischen Adsorbat und Gasphase (Adsorptiv) aufgrund des Adsorptionspotentials resultiert (Abbildung 22B).

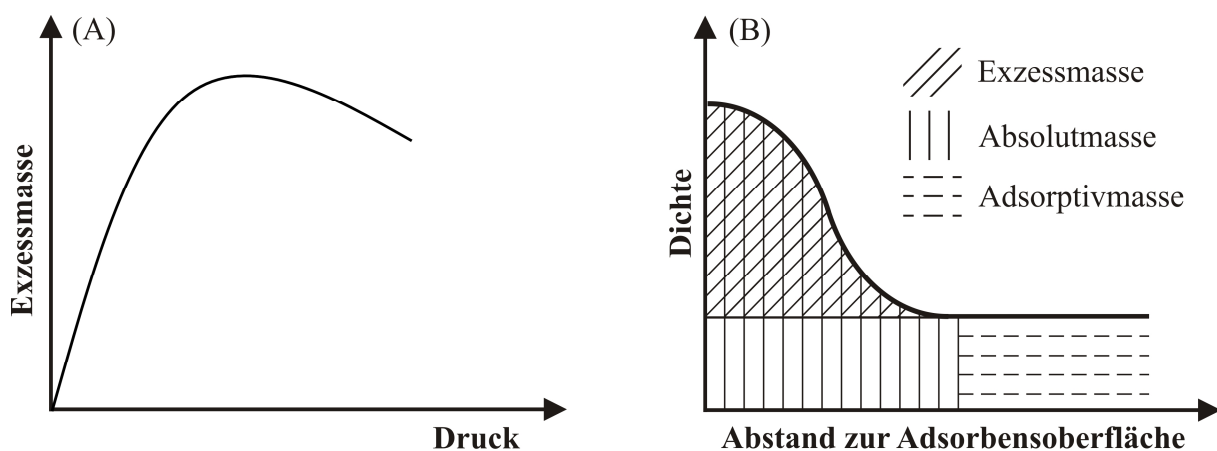


Abbildung 22: (A) Schematische Darstellung einer Hochdruckadsorptionsisotherme und (B) grafische Veranschaulichung der Exzessadsorption nach dem Gibbs-Modell.^[184]

Unter der Annahme, dass die Adsorbatphase einen flüssigkeitsähnlichen Zustand annimmt, kann die Gleichung der Exzessadsorption nach dem Gibbs-Modell wie folgt formuliert werden:

$$m = m^s - \rho_g \cdot V_a \quad (12)$$

mit m für die adsorbierte Exzessmasse, m^s für die adsorbierte Absolutmasse, ρ_g für die Gasphasendichte und V_a für das Volumen der adsorbierten Phase.

Für die Bestimmung von Adsorptionsgleichgewichten sind neben den experimentellen Untersuchungen auch Computersimulationen^[183,193] wie z. B. die *Monte-Carlo-Simulation* oder die Dichtefunktionaltheorie von großer Bedeutung. Während bei den experimentellen Methoden die Exzessadsorption erhalten wird, wird bei den simulierten Methoden die Absolutadsorption bestimmt, sodass diese für einen aussagefähigen Vergleich ineinander überführt werden müssen. Die Umrechnung der Exzessmassen in Absolutmassen kann

mithilfe verschiedener Modelle und Annahmen erfolgen, die in der Fachliteratur ausführlich beschrieben sind.^[184,194] Der Unterschied zwischen den Exzess- und den berechneten Absolutmassen ist bei kleinen Drücken minimal, wird jedoch bei hohen Drücken signifikant. Demzufolge besitzen die Absolutadsorptionen einen Gültigkeitsbereich bis zum Isothermenmaximum in der Exzessadsorption.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit dienen die Hochdruckadsorptionsmessungen von Stickstoff und Sauerstoff an dem Zeolithmaterial LiLSX neben der Bestimmung der spezifischen Kapazität von Stickstoff aus der Reinstoffisotherme auch der Ermittlung der N₂/O₂-Selektivität.

Die N₂/O₂-Selektivität kann mithilfe der Reinstoffisothermen (Abbildung 23A) wie folgt berechnet werden und setzt ideales Verhalten voraus:

$$N_2 / O_2 - \text{Selektivität} = \frac{V_{\text{ads}}(N_2)}{V_{\text{ads}}(O_2)} \quad \text{bei gleichem Druck.} \quad (13)$$

Für die industrielle Anwendung des LiLSX zur Luftzerlegung ist die Kenntnis über den Druckbereich, bei dem der Prozess optimal verläuft, entscheidend. Obwohl es sich um ein Gasgemisch handelt, können für die Ermittlung des idealen Druckbereichs die Reinstoffisothermen verwendet werden, da die Kapazitäten von Gemisch und Reinstoff etwa gleich groß sind.^[195] Durch das Auftragen der Kapazitätsdifferenzen von Stickstoff und Sauerstoff (bei gleichem Druck) gegen den entsprechenden Druck, resultiert ein Maximum im Kurvenverlauf (Abbildung 23B). Für LiLSX liegt demnach das Kapazitätsmaximum und somit die effektivste Trennleistung in einem Druckbereich von ca. 5 – 8 bar. Aufgrund dieser Tatsache erfolgten die in dieser Arbeit durchgeführten Durchbruchsexperimente bei 5 bar.

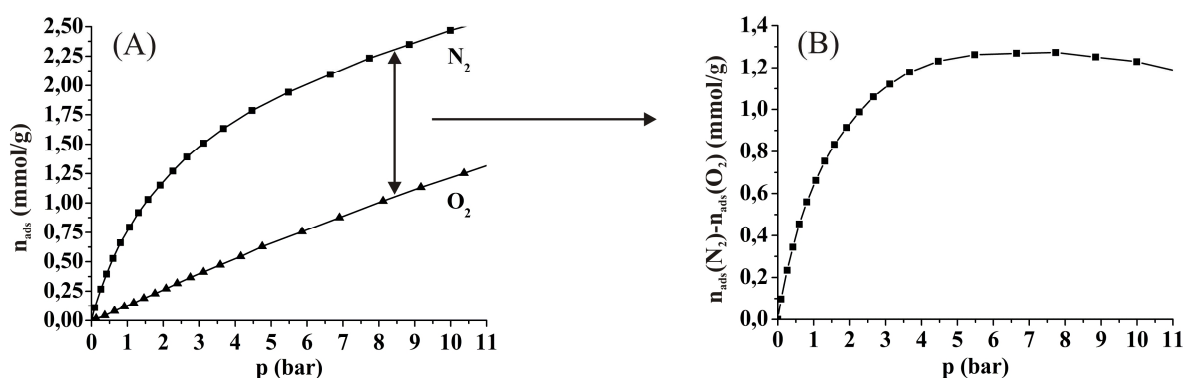


Abbildung 23: (A) Hochdruckadsorptionsisothermen von Stickstoff und Sauerstoff an LiLSX bei 30 °C^[196] und (B) aus (A) ermittelter optimaler Kapazitätsdruckbereich.

3.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die REM^[197] liefert detaillierte morphologische und topografische Informationen über die Oberfläche von Festkörpern sowie deren chemische Zusammensetzung.

Das Rasterelektronenmikroskop ist ein Elektronenmikroskop, bei dem ein scharf fokussierter Elektronenstrahl im Hochvakuum zeilenweise über die zu untersuchende Festkörperoberfläche geführt wird und die durch die Primärelektronen im Festkörper erzeugten Wechselwirkungsprodukte detektiert und zur Bilddarstellung verwendet werden. Die Probe muss dabei vakuumbeständig und elektrisch leitfähig sein. Nichtleitende Objekte werden hierzu mit einem dünnen leitfähigen Edelmetallfilm, der durch Zerstäubung oder Vakuumverdampfung erzeugt wird, überzogen. Mit der REM können Strukturen mit einer hohen Schärfentiefe und wenigen Nanometern Auflösungsvermögen untersucht werden.

Die Vielseitigkeit der REM beruht auf der Reichhaltigkeit der Signale, die bei der Rasterung der Festkörperoberfläche mit dem energiereichen Elektronenstrahl entstehen. Der auf die Oberfläche einfallende Primärelektronenstrahl (PE-Strahl) wechselwirkt auf elastische und unelastische Weise mit dem Probenmaterial und bildet eine ausgedehnte, aber räumlich begrenzte Elektronendiffusionswolke aus. Die Größe und Form der Diffusionswolke ist abhängig von der Energie der PE sowie von dem Probenmaterial. Die beobachteten Wechselwirkungsprodukte sind Rückstreu- (RE), Sekundär- (SE), transmittierte und absorbierte Elektronen sowie Röntgenfluoreszenz und Kathodolumineszenz. Für die topografische Abbildung von Festkörperproben beschränkt man sich jedoch auf die Detektion der Rückstreu- und Sekundärelektronen. Als Rückstreuelektronen werden alle Elektronen bezeichnet, deren Energie größer 50 eV ist. Dabei handelt es sich um PE, die aufgrund der Einfach- und Mehrfachstreuung innerhalb der Elektronendiffusionswolke unterschiedlich viel Energie verloren sowie eine Richtungsänderung erfahren haben und aus der Schnittfläche der Festkörperoberfläche mit der Diffusionswolke austreten. Die Bildauflösung liegt je nach der Energie der PE im Mikrometerbereich. Alle Elektronen mit einer Energie kleiner als 50 eV werden als Sekundärelektronen bezeichnet und entstehen durch die unelastische Wechselwirkung der PE mit den Elektronen der Atomhülle des Festkörpers. Dabei verlieren die PE einen Teil ihrer Energie und weisen nur eine geringe Richtungsänderung auf. Aufgrund ihrer geringen Energie stammen die SE aus den obersten Nanometern der Festkörperoberfläche und werden zur Abbildung der Topografie des Festkörpers genutzt.

Zur Charakterisierung der chemischen Elementzusammensetzung einer Probe wird die bei der Wechselwirkung der PE mit den Elektronen der Atomhülle erzeugte charakteristische Röntgenstrahlung herangezogen. Diese entsteht bei der Anregung und Ionisation einer inneren Atomschale und dem anschließenden Übergang in den Grundzustand. Die Energie der emittierten Röntgenquanten entspricht dabei der Differenz der bei der Emission beteiligten Energieniveaus und ist elementspezifisch. Die Auswertung der Röntgenquanten entsprechend ihrer Energien erfolgt mittels der energiedispersiven Röntgenanalyse (engl. Energy Dispersive X-ray analysis, EDX), welche die gängigste Methode der Elementanalyse darstellt. Eine Alternative ist die wellenlängendispersive Röntgenanalyse (engl. Wavelength Dispersive X-ray analysis, WDX), bei der die Röntgenstrahlung nach Wellenlängen durch Beugung an einem Analysatorkristall in die spektralen Bestandteile zerlegt wird. Um ein vollständiges Spektrum zu erhalten, müssen somit nacheinander alle Wellenlängenbereiche abgefahren werden. Der Vorteil der EDX gegenüber der WDX ist die simultane Messung des gesamten Spektralbereiches und damit die Analyse aller Elemente, was einen deutlichen Zeitgewinn mit sich bringt. Dagegen ist die Nachweisempfindlichkeit der WDX um Größenordnungen besser, wodurch eine deutlich höhere Auflösung des Röntgenspektrums erreicht wird.

3.3 Elektrochemische Charakterisierung

Für die elektrochemische Charakterisierung von Lithium-Ionen-Batterien werden die Methoden der zyklischen Voltammetrie und des galvanostatischen Zyklisierens verwendet.

Die zyklische Voltammetrie, auch Zykovoltammetrie genannt, stellt eine potentiostatische Messmethode an der Elektrodengrenzfläche dar und dient hauptsächlich der Untersuchung der Kinetik von reversiblen Elektrodenprozessen. Bei der zyklischen Voltammetrie wird der Strom I einer kleinen stationären Arbeitselektrode in einer ungerührten Lösung bei einer gleichzeitig angelegten Dreiecksspannung registriert. Dies bedeutet, dass die Spannung U (bzw. Potential φ) zunächst von einem bestimmten Anfangswert periodisch und linear bis zu einem Endwert erhöht wird, bevor an diesem Punkt die Spannungsrichtung umgekehrt und auf ihren Ausgangswert zurückgeführt wird (Abbildung 24, Inset). Die Spannungen, an denen die Richtungsumkehr erfolgt, werden Umkehrspannungen bzw. -potentiale genannt. Ein so erhaltenes Zykovoltammogramm, das den Strom I als Funktion der Spannung U wiedergibt, ist in Abbildung 24 mit den typischen Charakteristika schematisch dargestellt. Im Kurvenverlauf können Strommaxima beobachtet werden, welche durch den Ablauf einer elektrochemischen Reaktion im gewählten Spannungsbereich verursacht wird. Finden

mehrere elektrochemische Teilreaktionen statt, treten entsprechend viele Maxima im Spannungsdurchlauf auf. Der Strom an diesem Maximum setzt sich aus zwei Komponenten zusammen. Zum einen ist das der Strom, der benötigt wird, um die Oberflächenkonzentration der elektroaktiven Komponenten auf den durch die Nernstgleichung vorgegebenen Wert zu bringen und zum anderen der diffusionskontrollierte Grenzstrom. Die Kurvenform hängt von dem durchlaufenden Spannungsbereich, dem verwendeten Elektrolyt, der Anzahl und der Konzentration der elektroaktiven Komponenten sowie der Spannungsänderungsgeschwindigkeit ab. Dem Zyklovoltammogramm können Aussagen über thermodynamische Parameter wie z. B. das Redoxpotential und den Mechanismus der betrachteten Elektrodenreaktion entnommen werden. Weiterhin ist es möglich, die Konzentration der elektroaktiven Komponenten zu bestimmen. Auf eine ausführliche Behandlung der theoretischen Grundlagen der Zyklovoltammetrie wird im Rahmen dieser Arbeit verzichtet und auf entsprechende Fachliteratur verwiesen.^[198,199]

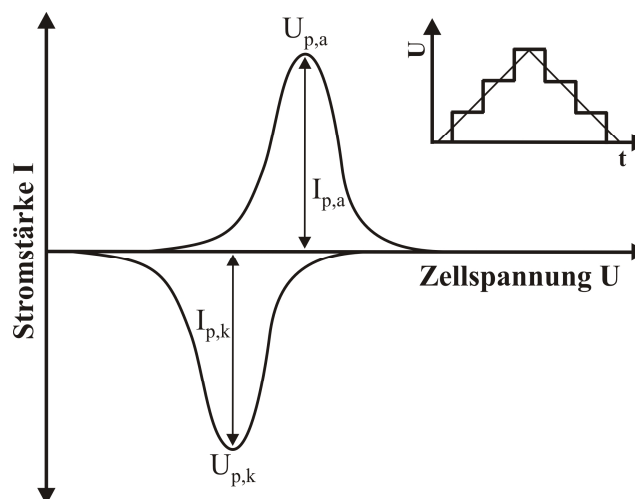


Abbildung 24: Schematische Darstellung eines Zyklovoltammogramms und dessen Charakteristika; Inset: Profil der angelegten Dreiecksspannung; $U_{p,a}$ bzw. $U_{p,k}$ = anodisches bzw. kathodisches Spannungsmaximum; $I_{p,a}$ bzw. $I_{p,k}$ = anodisches bzw. kathodisches Strommaximum.

Im Gegensatz zur Zyklovoltammetrie dient das galvanostatische Zyklisieren der Beurteilung des Zyklenverhaltens von Lithium-Ionen-Batterien in Form von Lade- und Entladekurven. Bei galvanostatischen Experimenten wird prinzipiell die Stromstärke kontrolliert, d. h. über einen gewünschten Zeitraum konstant gehalten und dabei den Verlauf der Spannung gemessen. Im Detail bedeutet dies, dass in einem Lade-/Entladevorgang die Batterie mit einer konstanten Stromstärke beginnend von einer definierten Anfangsspannung bis zu einer vorgegebenen Endspannung geladen und anschließend mit derselben Stromstärke bis zur

Anfangsspannung entladen wird. Der zeitliche Verlauf der sich einstellenden Spannung ist schematisch in Abbildung 25 wiedergegeben. Sowohl in der Lade- als auch in der Entladekurve ist ein definiertes Plateau erkennbar, dessen zugehörige Stöchiometrie aus dem Strommaximum des Zyklovoltammogramms zugänglich ist. Die Anzahl der Plateaus im Kurvenverlauf korreliert dabei mit den ablaufenden elektrochemischen Prozessen in der Batterie.

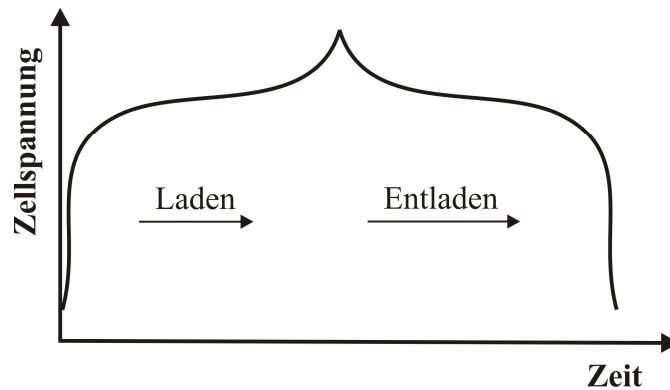


Abbildung 25: Schematische Darstellung einer Lade-/Entladekurve.

Um Aussagen über die Zyklenstabilität der Batterie treffen zu können, bestehen die Zyklierungsexperimente aus bis zu mehreren hundert, aneinandergereihten Lade-/Entladevorgängen. Da diese Experimente sehr zeitintensiv sind, werden die Messungen typischerweise bei hohen C-Raten (vgl. Kapitel 2.2.2) durchgeführt, wodurch eine Verkürzung der Versuchsdauer resultiert. Die Zyklenstabilität bzw. Lebensdauer einer Batterie wird anhand ihrer spezifischen Kapazität beurteilt. Die Berechnung der spezifischen Kapazität erfolgt aus der Entladekurve entsprechend der Gleichung 4 in Kapitel 2.2.2.

4 Experimenteller Teil

4.1 Verwendete Chemikalien und Gase

Tabelle 4: Verwendete Chemikalien für die Zeolithe.

Chemikalie	Formel	Reinheit	Anbieter/Hersteller
Aerosil® 200	SiO ₂	≥ 99,8 %	Evonik
Aluminiumtriisopropylat	C ₉ H ₂₁ O ₃ Al	≥ 98 %	Aldrich
Ammoniumnitrat	NH ₄ NO ₃	99 %	Grüssing
Kaliumhydroxid	KOH	85 %	Grüssing
Kieselgel 60 (0,063 – 0,2 mm)	SiO ₂	-	Merck
Lithiumcarbonat	Li ₂ CO ₃	≥ 99 %, p. a.	Roth
Lithiumchlorid	LiCl	99 %	Merck
Lithiumhydroxid-Hydrat	LiOH·H ₂ O	98 %	Prolabo
Lithiumnitrat	LiNO ₃	99 %	ChemPur
Lithiumsulfat-Hydrat	Li ₂ SO ₄ ·H ₂ O	≥ 98 %	Sigma-Aldrich
LUDOX® HS-40	SiO ₂	40 wt% suspension in water	Sigma-Aldrich
Methanol	CH ₃ OH	p. a.	Fisher Scientific
Natriumaluminat	NaAlO ₂	Al ₂ O ₃ 50-56 % Na ₂ O 40-45 % Fe ₂ O ₃ max. 0,05 %	Riedel-de Haën
Natriumhydroxid	NaOH	99 %	Grüssing
Natriumsilikat-Lösung	Na ₂ O ₇ Si ₃ ·3H ₂ O	SiO ₂ 26,5 % Na ₂ O 10,6 %	Sigma-Aldrich
Schwefelsäure	H ₂ SO _{4(aq)}	> 95 %	Fisher Scientific
Tetraethylorthosilikat	C ₈ H ₂₀ O ₄ Si	98 %	Acros Organics
Tetrapropylammoniumbromid	C ₁₂ H ₂₈ NBr	98 %	Aldrich
Tetrapropylammonium- hydroxid-Lösung	C ₁₂ H ₂₉ NO	1 M in water	Sigma-Aldrich

Tabelle 5: Verwendete Chemikalien für die Lithium-Ionen-Batterien.

Chemikalie	Formel	Reinheit	Anbieter/Hersteller
Cobaltchlorid-Hexahydrat	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98 %	Fluka
Eisensulfat-Heptahydrat	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\geq 99 \%$	Sigma-Aldrich
L(+)-Ascorbinsäure	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	99-100,5 %	AppliChem
Lithiumfolie (0,75 mm)	Li	99,9 % metals basis	ABCR
Lithiumhydroxid-Hydrat	$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	98 %	Prolabo
Manganchlorid-Dihydrat	$\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	99 %	Grüssing
Mangansulfat-Hydrat	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\geq 98 \%$	Sigma-Aldrich
Natriumchlorat	NaClO_3	99 %	Fluka
Natriumhydroxid	NaOH	99 %	Grüssing
N-Methyl-2-pyrrolidon	$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$	$\geq 99 \%$	Alfa Aesar
Phosphorsäure	$\text{H}_3\text{PO}_{4(\text{aq})}$	85 %	Sigma-Aldrich
Polyvinylidenfluorid	$[\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2]_n$	-	Alfa Aesar
Salzsäure	$\text{HCl}_{(\text{aq})}$	37 %	Sigma-Aldrich
SelectiLyte LP 30	LiPF_6	1 M in EC:DMC 1:1 v/v (battery grade)	Merck
Super C65	C	-	Timcal

Tabelle 6: Verwendete technische Gase.

Gas	Formel	Reinheit	Anbieter/Hersteller
Argon 5.0	Ar	99,999 %	Air Liquide
Helium 5.0	He	99,999 %	Air Liquide
Ammoniak 5.0	NH_3	99,999 %	Messer
Sauerstoff 2.5	O_2	99,5 %	Air Liquide
Stickstoff 5.0	N_2	99,999 %	Air Liquide
Synthetische Luft	O_2/N_2	99,999 %	Air Liquide
Wasserstoff 3.0	H_2	99,9 %	Air Liquide

4.2 Synthese und Charakterisierung der Zeolithmaterialien

4.2.1 Synthese von LiLSX

Die Synthese des LiLSX erfolgte zunächst über die Darstellung des NaKLSX und einen sich anschließenden mehrfachen Kationenaustausch mit einer konzentrierten lithiumsalthaltigen, wässrigen Reaktionslösung.

Synthese von NaKLSX^[27]

In einer HDPE-Flasche wurden 4,473 g Natriumaluminat mit ca. dreiviertel der vorgesehenen Gesamtmenge (41,6 g) an destilliertem Wasser versetzt und kontinuierlich auf einem Magnetrührwerk gerührt. Nach vollständiger Auflösung des Natriumaluminats wurden 6,25 g (0,16 mol) Natriumhydroxid zugegeben und gelöst. Nach dem Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur wurden 5,065 g (0,09 mol) Kaliumhydroxid zugefügt und anschließend die klare Lösung erneut bis auf Raumtemperatur abkühlen gelassen. In einer zweiten HDPE-Flasche wurden 11,6 g der Natriumsilikat-Lösung (26,5 % SiO₂, 10,6 % Na₂O) mit der restlichen Menge an destilliertem Wasser vermengt und unter Rühren homogenisiert. Anschließend erfolgte die rasche Zugabe der siliziumhaltigen Reaktionslösung zu der aluminiumhaltigen unter gleichzeitiger Erhöhung der Rührgeschwindigkeit. Es wurde solange gerührt bis sich ein weißes, festes Gel gebildet hatte. Die hydrothermale Behandlung des Gels bestand aus zwei Stufen, wobei zunächst für 3 h bei 70 °C und danach für 2 h bei 100 °C getempert wurde. Der resultierende weiße Feststoff wurde nach Ende der Reaktionszeit sofort abzentrifugiert, dreimal mit einer 0,01 M Natriumhydroxidlösung gewaschen und bei 80 °C im Trockenschrank getrocknet.

Der Zeolith NaKLSX wurde zunächst hinsichtlich der verschiedenen Syntheseparameter, d. h. Heizquelle (Ölbad, Autoklav, Labormikrowelle), Alterungszeit (3 – 24 h), Kristallisationszeit (2 – 24 h), Siliziumquelle (Tetraethylorthosilikat, Aerosil[®]200, LUDOX[®]HS-40) und Aluminiumquelle (Aluminiumtriisopropylat) untersucht. Dabei wurde bei allen Synthesen die oxidische Zusammensetzung des Synthesegels konstant gehalten.

Ein Aspekt der experimentellen Arbeiten war die Untersuchung der mikrowellenunterstützten Synthese. Hierfür wurde die Synthese von NaKLSX unter Verwendung der Labormikrowelle MARS Xpress (Fa. CEM GmbH) als Heizquelle näher untersucht. Das Synthesegel wurde analog der oben aufgeführten Angaben hergestellt, in die Labormikrowelle eingebracht und

innerhalb der optimierten Reaktionszeiten von 1,5 h bei 70 °C und 1 h bei 100 °C umgesetzt. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes sowie der Trocknungsschritt erfolgten ebenfalls entsprechend den oben erwähnten Angaben.

Für die Untersuchungen zum Existenzbereich von NaKLSX wurden weitere NaKLSX-Proben synthetisiert, die sich im Verhältnis der oxidischen Komponenten des Synthesegels unterschieden und in Tabelle 7 verdeutlicht sind. Die Herstellung der Materialien erfolgte nach literaturbekannter Vorschrift.^[27]

Tabelle 7: Variation der chemischen Zusammensetzung des Synthesegels für NaKLSX ausgehend von der Literatur mit $5,5\text{Na}_2\text{O}:1,65\text{K}_2\text{O}:2,2\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:122\text{H}_2\text{O}$.^[27]

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{H}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$	$\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$
2,1	17	0,77
2,2	17	0,77
2,3	17	0,77
2,4	17	0,77
2,5	17	0,77
2,2	14	0,77
2,2	15	0,77
2,2	16	0,77
2,2	18	0,77
2,2	17	0,73
2,2	17	0,74
2,2	17	0,75
2,2	17	0,76
2,2	17	0,78

Synthese von LiLSX durch Kationenaustausch

Die Synthese von LiLSX mittels Kationenaustausch wurde in Vorversuchen mit verschiedenen, kommerziell erhältlichen lithiumsalthaltigen Reaktionslösungen (Lithiumcarbonat, Lithiumhydroxid-Hydrat, Lithiumsulfat-Hydrat, Lithiumnitrat, Lithiumchlorid) untersucht. Weiterhin wurde der Ionenaustauschprozess hinsichtlich der Parameter Rührzeit (1 – 24 h), Masse der Austauschlösung pro 1 g Zeolithpulver sowie Konzentration der Austauschlösung optimiert. Die im Folgenden beschriebene präparative Durchführung basiert auf den in Vorversuchen erzielten Ergebnissen.

Zu 40 g einer 3 M Lithiumnitratlösung wurde in kleinen Portionen insgesamt 1 g trockenes NaKLSX gegeben und für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die milchige Lösung wurde abzentrifugiert, erneut mit 40 g der 3 M Lithiumnitratlösung versetzt und wiederum für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Insgesamt wurde diese Prozedur fünfmal durchgeführt. Nach dem letzten Austausch wurde die Probe einmal mit destilliertem Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 80 °C getrocknet. Im Anschluss erfolgte die Kalzinierung für 4 h bei 550 °C im Muffelofen.

4.2.2 Adsorptive Charakterisierung von LiLSX (Durchbruchskurven)

Die röntgenografisch phasenreinen LiLSX-Proben wurden auf ihr adsorptives Trennvermögen von synthetischer Luft zur Gewinnung von Sauerstoff hin untersucht. Hierfür wurden Durchbruchskurven bei Raumtemperatur und konstantem Druck mit unterschiedlichen Volumenströmen aufgenommen.

In Abbildung 26 ist die Versuchsanordnung zur Messung der Durchbruchskurven dargestellt. Als Reaktor diente eine Edelstahlkolonne (Länge: 28,7 cm; Durchmesser: 0,9 cm) mit Swagelok-Dichtungen und -filtern (Porengröße: 0,5 µm) an den Kolonnenenden. Der Volumenstrom wurde mithilfe eines Massedurchflussreglers (Fa. Bronkhorst) reguliert. Der angelegte Druck in der Apparatur wurde mit einem Druckregler (Fa. Bronkhorst) gemessen. Die Sauerstoffkonzentration am Kolonnenausgang wurde durch einen Digital Oxymeter GMH 3690 (Fa. Greisinger electronic) detektiert.

Für die Messung wurden 5 g trockenes Probenmaterial in die Edelstahlkolonne überführt und diese dicht verschlossen. Vor jeder Messung erfolgte eine Aktivierung des Probenmaterials in der Kolonne unter Vakuum ($\sim 10^{-3}$ bar). Hierfür wurde die Kolonne mittig in einem Röhrenofen (Fa. Gero) platziert und zunächst mit 1 K/min auf 240 °C geheizt und die Temperatur für 2 h gehalten. In einem zweiten Schritt wurde die Temperatur mit einer Heizrate von 2 K/min auf 400 °C erhöht und diese für 4 h gehalten. Nach dem Abkühlen der Kolonne auf Raumtemperatur wurde diese in die Versuchsanordnung (Abbildung 26) eingebracht, das Sauerstoffmessgerät kalibriert, ein Druck von 5 bar angelegt, der entsprechende Volumenstrom (50 – 500 ml/min) eingestellt und solange mit Sauerstoff gespült, bis eine Sättigungskonzentration erreicht war. Durch gleichzeitiges Umlegen der Ventile V-2 und V-4 (Öffnen von V-2, Schließen von V-4) wurde mithilfe der Programmsoftware (EBS9M-Recorder) die Messung gestartet und aufgezeichnet. Nach dem Detektieren von ca. 20 Vol.-% Sauerstoff durch das Sauerstoffmessgerät wurde die Messung beendet.

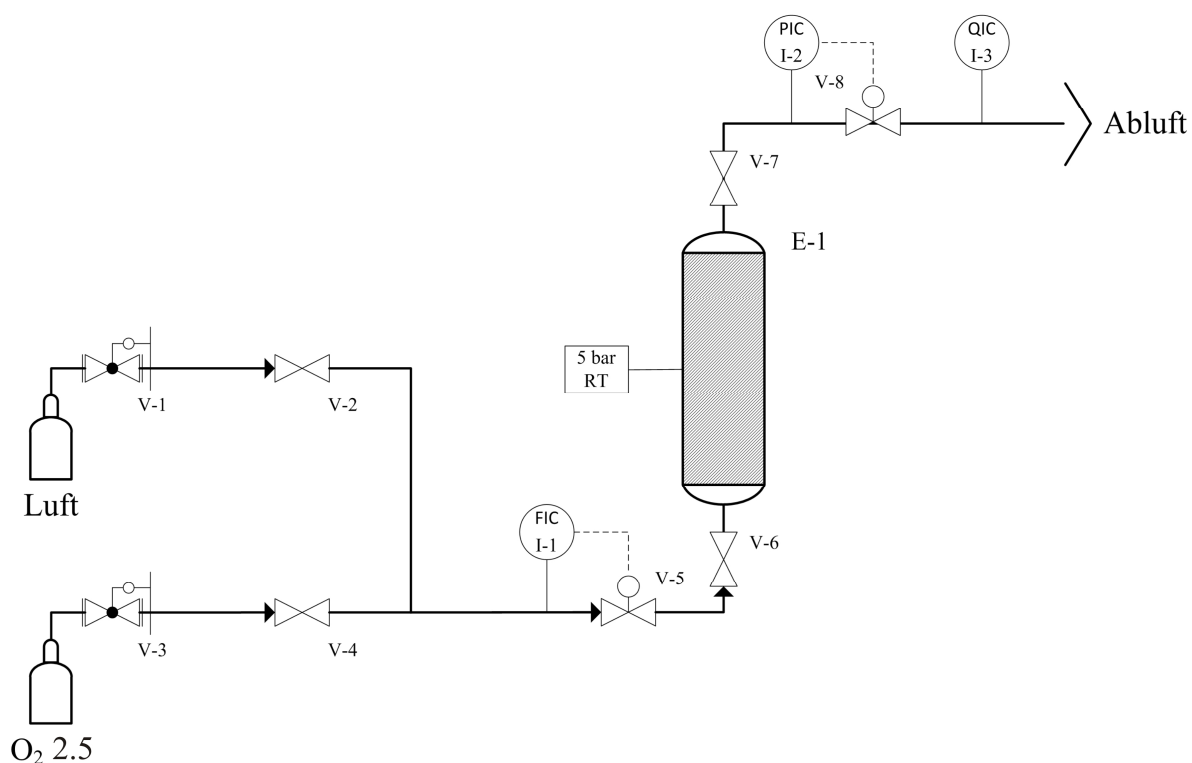


Abbildung 26: Verfahrensfliesschema für die Durchbruchsexperimente.

Das resultierende Sauerstoffgehalt-Zeit-Diagramm zeigte einen z-förmigen Kurvenverlauf, wobei die integrale Fläche unterhalb der Kurve der Stickstoffkapazität des Probenmaterials entsprach. Dieser Kapazitätswert war jedoch ohne die Berücksichtigung des Totvolumens der Versuchsapparatur fehlerbehaftet. Die Bestimmung des Totvolumens erfolgte durch die Messung der Durchbruchkurve mit unporösen Glasperlen (0,75 – 1,00 mm, Roth) unter den für die LiLSX-Proben analogen Messbedingungen sowie gleicher Reaktorschütthöhe.

Die Berechnung der Kapazitäten bzw. der spezifischen Kapazitäten ausgehend von den erhaltenen Durchbruchkurven wurde wie folgt durchgeführt:

1. Umrechnung des Volumenstroms auf Versuchsbedingungen mit idealem Gasgesetz:

$$\dot{v}_{\text{ads}} = \frac{p_N \cdot \dot{v}_N \cdot T_{\text{ads}}}{p_{\text{ads}} \cdot T_N} = \frac{1,013 \text{ bar} \cdot (0,05 \dots 0,5) \text{ l/min} \cdot 298 \text{ K}}{5 \text{ bar} \cdot 273 \text{ K}} = \left(0,011 \dots 0,11 \frac{\text{l}}{\text{min}} \right),$$

2. Berechnung der spezifischen Kapazität anhand der Durchbruchkurve:

$$n_{\text{Luft}} = \frac{p_{\text{ads}} \cdot \dot{v}_{\text{ads}}}{R \cdot T} = \frac{500 \text{ kPa} \cdot (0,011 \dots 0,11) \text{ l/min}}{8,314 \text{ kPa} \cdot \text{K/mol} \cdot 298 \text{ K}} = \left(0,0022 \dots 0,022 \frac{\text{mol}}{\text{min}} \right),$$

$$n_{N_2} = \int_{t=0}^t \left(\frac{c_{O_2} (\text{Vol.} - \%) \cdot n_{\text{Luft}}}{100 \%} \right) dt = (\text{mol}),$$

$$N_2 - \text{Kapazität} = n_{N_2, \text{LiLSX}} - n_{N_2, \text{Totvolumen}} = (\text{mol}),$$

$$\text{spezif. } N_2 - \text{Kapazität} = \frac{N_2 - \text{Kapazität}}{m_{\text{LiLSX}}} = \left(\frac{\text{mol}}{\text{g}} \right) \quad (14)$$

4.2.3 Synthese von ZSM-5

Synthese von $\mu\text{m-ZSM-5}$ ^[200]

0,833 g (3,13 mmol) Tetrapropylammoniumbromid wurden in 35 g destilliertem Wasser gelöst und anschließend wurden 0,533 g (13,3 mmol) Natriumhydroxid unter Rühren zugegeben. In einer HDPE-Flasche wurden 3,7 g Aerosil[®]200 vorgelegt und mit der hergestellten Lösung versetzt. Der Inhalt wurde 24 h gerührt, wodurch eine homogene Suspension entstand. In einer zweiten HDPE-Flasche wurden 0,2 g Natriumaluminat solange in 5 g destilliertem Wasser gerührt bis eine klare Lösung resultierte. Diese Lösung wurde tropfenweise zu der siliziumhaltigen Suspension gegeben, wobei intensiv gerührt wurde. Der pH-Wert der Suspension wurde mithilfe eines pH-Meters (PCE-228, PCE GmbH) kontinuierlich gemessen und durch tropfenweise Zugabe von konz. Schwefelsäure auf einen Wert von pH = 11 eingestellt. Das Synthesegel wurde in einen 50 ml Stahlautoklav überführt und im Trockenschrank bei 150 °C für 72 h getempert. Das Reaktionsprodukt wurde durch Zentrifugation abgetrennt, dreimal mit destilliertem Wasser gewaschen und über Nacht bei 80 °C im Trockenschrank getrocknet. Zur Templatentfernung wurde das Pulver im Muffelofen für 4 h bei 550 °C behandelt. Der Ionenaustausch erfolgte, indem 1 g Probe mit 30 g einer 0,5 M Ammoniumnitratlösung versetzt und für 3 h bei 80 °C (Ölbad) gerührt wurde. Die Suspension wurde zentrifugiert, der Feststoff mehrfach mit destilliertem Wasser gewaschen und bei 80 °C im Trockenschrank getrocknet. Für die Deammonisierung wurde abschließend das weiße Pulver für 4 h bei 550 °C im Muffelofen getempert.

Die Synthese des Zeoliths wurde hinsichtlich der Parameter Reaktionstemperatur (130 – 170 °C), Alterungszeit des Synthesegels (0 – 4 d) und Reaktionszeit (1 – 5 d) untersucht. Die Herstellung erfolgte entsprechend der oben aufgeführten Angaben.

Die Untersuchungen zum Existenzbereich von ZSM-5 sind in Tabelle 8 zusammengefasst und erfolgten durch Variation der chemischen Zusammensetzung des Synthesegels ausgehend von der Literaturzusammensetzung $7,7\text{Na}_2\text{O}:1,5\text{TPA}_2\text{O}:60\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:2150\text{H}_2\text{O}$.^[200]

Tabelle 8: Variation der chemischen Zusammensetzung des Synthesegels für ZSM-5 ausgehend von der Literatur mit $7,7\text{Na}_2\text{O}:1,5\text{TPA}_2\text{O}:60\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:2150\text{H}_2\text{O}$.^[200]

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	$\text{TPA}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$
50	36	0,025	0,13
100	36	0,025	0,13
200	36	0,025	0,13
300	36	0,025	0,13
400	36	0,025	0,13
100 bzw. 400	25	0,025	0,13
100 bzw. 400	50	0,025	0,13
100 bzw. 400	70	0,025	0,13
100 bzw. 400	105	0,025	0,13
100 bzw. 400	36	0,005	0,13
100 bzw. 400	36	0,0125	0,13
100 bzw. 400	36	0,05	0,13
100 bzw. 400	36	0,1	0,13
100 bzw. 400	36	0,025	0,07
100 bzw. 400	36	0,025	0,09
100 bzw. 400	36	0,025	0,11
100 bzw. 400	36	0,025	0,15

Die Labormikrowellensynthese wurde für das Synthesegel mit den oxidischen Verhältnissen $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 400$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 36$, $\text{TPA}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,025$ und $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,13$ durchgeführt. Nach der Optimierung der Reaktionsbedingungen erfolgte die thermische Behandlung des Synthesegels in zwei Stufen, wobei die erste Behandlung für 3 h bei 70 °C und die zweite für 2 h bei 100 °C stattfand. Die Herstellung des Synthesegels sowie die Aufarbeitung entsprachen dabei der oben beschriebenen Durchführung.

Synthese von nm-ZSM-5^[201]

Die Synthese von nm-ZSM-5 wurde für Proben mit zwei unterschiedlichen $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnissen durchgeführt. Die molaren Verhältnisse der Materialien entsprachen dabei $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ bzw. 400, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 24$ und $\text{TPA}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,18$.

In einer HDPE-Flasche wurden in 11 g destilliertem Wasser 0,335 g (1,64 mmol) Aluminiumtriisopropylat gelöst. Zu der Lösung wurden 29,45 g Tetrapropylammoniumhydroxid-Lösung (1 M in Wasser) gegeben und bei Raumtemperatur für 1 h gerührt. Anschließend erfolgte die Zugabe von 17,09 g Tetraethylorthosilikat. Die homogene, klare Lösung wurde nach einer Rührzeit von 72 h bei Raumtemperatur in einen 50 ml Stahlautoklav überführt und für 24 h bei 190 °C im Trockenschrank getempert. Die Reaktionsmischung wurde zentrifugiert, das feste Produkt einmal mit destilliertem Wasser gewaschen und bei 80 °C getrocknet. Es folgte eine Behandlung für 4 h bei 550 °C im Muffelofen. Für den Ionenaustausch wurden zu 1 g Pulver 30 g einer 0,5 M Ammoniumnitratlösung gegeben und für 3 h bei 80 °C (Ölbad) gerührt. Das Produkt wurde durch Zentrifugation abgetrennt, einmal mit destilliertem Wasser gewaschen, bei 80 °C getrocknet und erneut bei 550 °C für 4 h im Muffelofen getempert.

Für die mikrowellenunterstützte Synthese der Probe mit einem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 400 wurde analog wie oben beschrieben vorgegangen. Nach der Herstellung der Reaktionslösung wurde diese in der Labormikrowelle in einem zweistufigen Temperaturprogramm umgesetzt, indem die Lösung zunächst für 2 h bei 80 °C und anschließend für 1 h bei 140 °C behandelt wurde. Nach dem Abkühlen des Mikrowellenbehälters erfolgte die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes.

Templatfreie Synthese von ZSM-5^[44]

Die templatfreie Synthese von ZSM-5 erfolgte entsprechend der Literatur für die oxidische Gelzusammensetzung von $14\text{Na}_2\text{O}:100\text{SiO}_2:2\text{Al}_2\text{O}_3:2500\text{H}_2\text{O}$.

In einer HDPE-Flasche wurden 10,698 g LUDOX[®]HS-40 mit 20 g destilliertem Wasser homogenisiert und anschließend 0,655 g Natriumhydroxid zugegeben. In einer zweiten HDPE-Flasche wurden 0,274 g Natriumaluminat in 5,6 g destilliertem Wasser gelöst. Nach dreistündiger Rührzeit beider Lösungen wurde die aluminiumhaltige Lösung zu der siliziumhaltigen getropft und die Mischung für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde in einen 50 ml Stahlautoklav überführt und für 24 – 95 h bei 190 °C thermisch behandelt. Es resultierte ein kompakter, weißer Feststoff, welcher zentrifugiert und mit destilliertem Wasser gewaschen und bei 80 °C im Trockenschrank getrocknet wurde.

4.2.4 Katalytische Charakterisierung von ZSM-5 (MTO-Prozess)

Die hergestellten Materialien wurden hinsichtlich ihrer Eignung als katalytisch aktive Komponente für die Umwandlung von Methanol zu Olefinen (MTO) untersucht. Hierfür wurde ein katalytischer Teststand verwendet, der über die gaschromatografische Online-Analytik eine detaillierte Bestimmung der entstandenen Kohlenwasserstoffe ermöglichte.

Alle Untersuchungen erfolgten an der in Abbildung 27 dargestellten MTO-Anlage. Als Reaktorofen wurde ein Röhrenofen (Fa. Gero) verwendet, wobei die Ofentemperatur durch ein Thermoelement, welches sich in Höhe des Katalysatorbettes außerhalb des Reaktorrohres befindet, gemessen und konstant gehalten wurde. Das Einstellen und Regulieren der Stoffströme wurde mit Massedurchflussreglern (Fa. Bronkhorst) realisiert. Für die Produktanalytik wurde ein GC-FID-System (Clarus 500 Gas Chromatograph, Fa. Perkin Elmer Arnel) verwendet, ausgestattet mit einer Elite SB5 (Länge: 60 m; Durchmesser: 0,32 mm; Filmdicke: 1 μm) und einer Kryo-Einheit basierend auf CO_2 -Einspeisung.

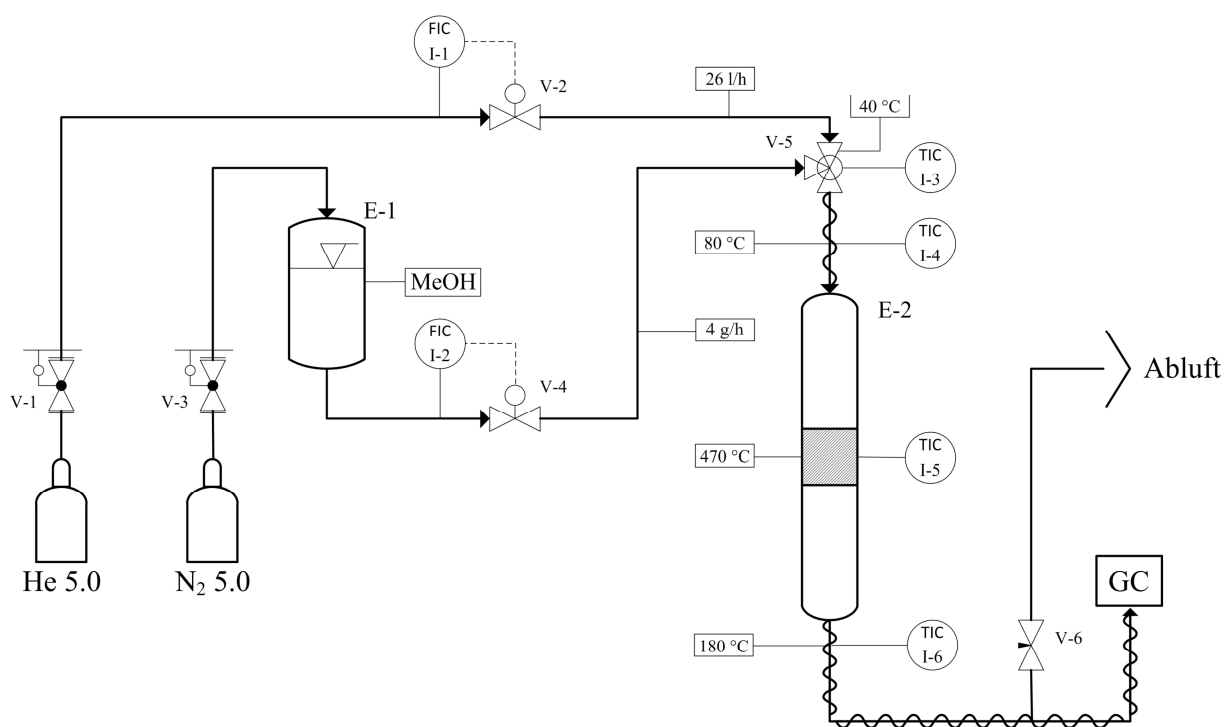


Abbildung 27: Verfahrensfließschema der MTO-Testanlage; GC = Gaschromatograph.

Für die Messung der katalytischen Eigenschaften wurden zunächst 0,5 g trockenes Katalysatormaterial sorgfältig mit 5 g inertem Kieselgel 60 vermengt und homogenisiert, um eine optimale Abführung der freiwerdenden Reaktionswärme gewährleisten zu können. Die Katalysatorprobe wurde anschließend im Reaktorrohr auf Quarzglaswolle gebettet und in den Reaktorofen eingebracht. Nach dem Verschließen des Reaktorrohres und der Dichtigkeits-

prüfung wurde die Probe 90 min bei 370 °C im Heliumstrom ($\dot{V} = 26 \text{ l/h}$) aktiviert. Vor dem Messbeginn wurde der Edukt- bzw. Produktstrom auf 80 °C bzw. 180 °C temperiert, was die Kondensation der Ströme verhinderte. Nach der Aktivierung wurde die Ofentemperatur mit 10 K/min auf 470 °C erhöht und anschließend der Methanolstrom ($\dot{m} = 4 \text{ g/h}$) zugeschaltet. Für die Selektivitätsmessung wurde die GC-Säule mittels Kohlenstoffdioxid auf -50 °C abgekühlt. Die Messung wurde 20 min nach der Methanolzuschaltung mithilfe der Programmsoftware (TotalChrom Version 6.3.1) gestartet, wobei zunächst die GC-Temperatur von -50 °C für 6 min gehalten und anschließend mit einer Heizrate von 10 K/min auf 210 °C erhöht wurde. Nach beendeter Messung wurde die CO₂-Zufuhr geschlossen und mit der Umsatzmessung fortgefahren. Hierfür wurde die GC-Säule auf eine Starttemperatur von 35 °C gebracht und diese für 5 min gehalten. Die Endtemperatur betrug nach einer Aufheizrate von 20 K/min 270 °C. Die Umsatzmessung erfolgte unter diesen Parametern bis zu dem Zeitpunkt, bei welchem im Produktstrom die detektierte Menge von Methanol und Dimethylether in der Summe > 95 % ergab. Die Auswertung der aufgenommenen Gaschromatogramme bezüglich der Komponenten und deren Anteil im Produktstrom wurde mithilfe der Programmsoftware durchgeführt.

In der folgenden Tabelle sind die spezifischen GC-Parameter für die MTO-Messung zusammengefasst.

Tabelle 9: GC-Parameter für die MTO-Messung; Splitgas: He 5.0.

Parameter	Einstellung
Splitverhältnis	27
Volumenstrom Split	50 ml/min
Injektionstemperatur	250 °C
Temperatur Probenschleife	200 °C
Temperatur Flammenionisationsdetektor	200 °C
Volumenstrom synthetische Luft	370 ml/min
Volumenstrom Wasserstoff	50 ml/min
Druckprogramm	1 bar für 5 min → 1 bar/min → 2 bar
Temperaturprogramm Selektivität	-50 °C für 6 min → 10 K/min → 210 °C
Temperaturprogramm Umsatz	35 °C für 5 min → 20 K/min → 270 °C

Aufgrund der eingesetzten Menge an Katalysatormaterial und dem eingestellten Methanolstrom resultierte eine massebezogene Belastung (engl. Weight Hourly Space Velocity, WHSV) von $8 \text{ g}_{\text{Methanol}}/(\text{g}_{\text{Zeolith}} \cdot \text{h})$. Die Belastung ist wie folgt definiert:

$$\text{WHSV} = \frac{\dot{m}_{\text{Methanol}}}{m_{\text{Zeolith}}} = \frac{4 \text{ g/h}}{0,5 \text{ g}} = 8 \text{ g}_{\text{Methanol}}/(\text{g}_{\text{Zeolith}} \cdot \text{h}). \quad (15)$$

Die Selektivität S einer Komponente i im Produktstrom nach 20 min Reaktionszeit wurde mit folgender Gleichung berechnet:

$$S_i = \frac{m_i}{m_{\text{gesamt}}} \cdot 100 = (\%). \quad (16)$$

Die Berechnung des Umsatzes U ergab sich aus:

$$U = \frac{m_{\text{Kohlenwasserstoffe}}}{m_{\text{gesamt}}} \cdot 100 = (\%). \quad (17)$$

Die Bestimmung der Katalysatoraktivität erfolgte durch das Auftragen des Gesamtumsatzes gegen die Zeit, wobei Methanol und Dimethylether (Kondensationsprodukt von Methanol) als Edukte berücksichtigt wurden.

4.3 Synthese und Charakterisierung der Kathodenmaterialien

Die Synthese der verschiedenen Kathodenmaterialien erfolgte zunächst nach literaturbekannten Hydrothermalmethoden im Autoklav. Nach Optimierung der Syntheseparameter (Temperatur, Zeit, chemische Zusammensetzung) für die einzelnen Systeme hinsichtlich der Phasenreinheit wurden zudem Untersuchungen zu einem hydrothermalen Prozess unter Verwendung der Labormikrowelle MARS XPress durchgeführt. Hierzu wurden in methodischen Arbeiten ebenfalls die Syntheseparameter im Hinblick auf die Synthese röntgenografisch phasenreiner Proben optimiert. Die in den folgenden Abschnitten aufgeführten Angaben für sowohl die Autoklav- als auch die Labormikrowellenreaktionen basieren auf diesen optimierten Parametern.

4.3.1 Synthese von LiMO_2 ($M = \text{Co}, \text{Mn}$)^[11]

In einer HDPE-Flasche wurden 2,7 g (5,55 mmol) Manganchlorid-Dihydrat bzw. 3,96 g (5,55 mmol) Cobaltchlorid-Hexahydrat in 60 g destilliertem Wasser gelöst. Zu der farbigen

Lösung wurden schrittweise und unter ständigem Rühren 1,57 g konz. Salzsäure, 0,44 g (4,13 mmol) Natriumchlorat, 8,01 g (0,19 mol) Lithiumhydroxid-Hydrat und 56,01 g (1,4 mol) Natriumhydroxid gegeben. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur und Altern der resultierenden Lösung wurde diese in einen 50 ml Stahlautoklav bzw. 30 ml Mikrowellenbehälter überführt und hydrothermal behandelt (Tabelle 10). Das feste Reaktionsprodukt wurde zentrifugiert, mehrfach mit destilliertem Wasser bis zur pH-Neutralität gewaschen und im Trockenschrank über Nacht bei 100 °C getrocknet. Die getrockneten Pulverproben waren schwarz-silbrig glänzend (LiCoO_2) bzw. braun (LiMnO_2).

Tabelle 10: Syntheseparameter für LiCoO_2 und LiMnO_2 .

Material	Alterung	Synthesebehälter	hydrothermale Behandlung
LiCoO_2	-	Autoklav	220 °C, 48 h
	-	Labormikrowelle	200 °C, 2 h
LiMnO_2	-	Autoklav	200 °C, 48 h
	24 h	Labormikrowelle	200 °C, 2 h

4.3.2 Synthese von LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}$)^[158]

In einer HDPE-Flasche wurden 1,1 g (4 mmol) Eisensulfat-Heptahydrat bzw. 0,67 g (4 mmol) Mangansulfat-Hydrat mit 50 g destilliertem Wasser versetzt. Zu der Lösung wurden nacheinander und unter ständigem Rühren 0,39 g Phosphorsäure, 0,12 g (0,68 mmol) L(+)-Ascorbinsäure und 0,5 g (12 mmol) Lithiumhydroxid-Hydrat gegeben. Die resultierende Lösung wurde entsprechend Tabelle 11 altern gelassen und anschließend in einen 50 ml Stahlautoklav bzw. 30 ml Mikrowellenbehälter überführt. Nach erfolgter hydrothormaler Behandlung (Tabelle 11) wurde der Niederschlag durch Zentrifugation erhalten, mehrfach mit destilliertem Wasser bis zur pH-Neutralität gewaschen und im Trockenschrank über Nacht bei 100 °C getrocknet. Die getrockneten Pulver waren dunkel olivgrün (LiFePO_4) bzw. hellbeige (LiMnPO_4).

Tabelle 11: Syntheseparameter für LiCoO_2 und LiMnO_2 .

Material	Alterung	Synthesebehälter	hydrothermale Behandlung
LiFePO_4	-	Autoklav	200 °C, 5 h
	4 d	Labormikrowelle	150 °C, 15 min
LiMnPO_4	-	Autoklav	200 °C, 48 h
	2 d	Labormikrowelle	150 °C, 15 min

4.3.3 Elektrodenpräparation und Aufbau der Lithium-Ionen-Batterie

Die Präparation der Kathodenelektrode erfolgte durch Aufrakeln einer vorher hergestellten Paste auf Aluminiumfolie (Doctor-Blade-Technik). Die Paste wurde hergestellt, indem das Aktivmaterial mit dem Leitfähigkeitsadditiv Super C65 und einer Binderlösung, bestehend aus 5 Gew.-% Polyvinylidenfluorid in *N*-Methyl-2-pyrrolidon, in einem Gewichtsverhältnis von 70:10:20 vermengt und homogenisiert wurde. Die gerakelte Folie wurde zunächst über Nacht bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend nochmals für 24 h bei 100 °C im Trockenschrank behandelt. Durch Ausstanzen wurde die Kathodenelektrode mit 1 cm Durchmesser generiert und anschließend im Vakuumtrockenschrank bei 85 °C gelagert.

Als Lithium-Ionen-Batterie wurde eine Messzelle verwendet, deren Bestandteile und Aufbau in Abbildung 28 dargestellt sind. Zur Komplettierung der Messzelle wurde die Kathodenelektrode, Lithiumfolie als Anode, SelectiLyte LP 30 als Elektrolyt und Celgard 2500 (25 µm, Fa. Celgard) als Separator benötigt. Der Zusammenbau der Zelle erfolgte in einer mit Argon gefüllten UNILab Glovebox (Fa. MBraun). Die Elektroden wurden in der Reihenfolge Anode, Elektrolyt, Separator, Elektrolyt und Kathode geschichtet, wobei die Anodenelektrode auf dem auf einer Feder liegenden Stahlplättchen platziert wurde.

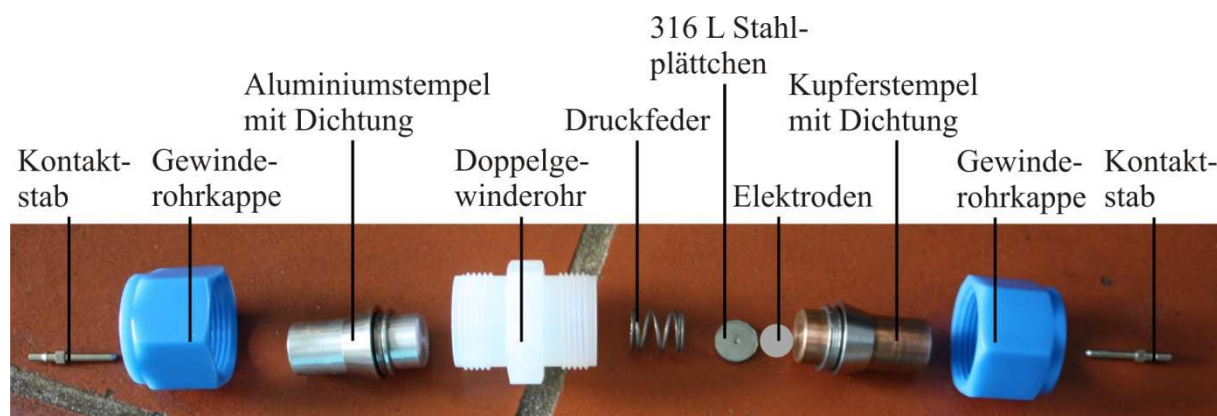


Abbildung 28: Bestandteile und Aufbau einer Messzelle (Eigenkonstruktion).

4.3.4 Elektrochemische Charakterisierung

Die elektrochemische Charakterisierung der Kathodenmaterialien erfolgte mithilfe der zyklischen Voltammetrie sowie der Aufnahme von Lade-/Entladekurven mit einem Ivium[®]Stat Gerät (Fa. EKTechnologies GmbH) in Kooperation mit dem Fraunhofer IWS Dresden.

Die Messungen erfolgten allesamt bei Raumtemperatur. Die Zyklovoltammogramme wurden in einem Spannungsbereich von 2 – 4,5 V vs. Li/Li^+ mit einer Spannungsänderungsgeschwindigkeit von 0,1 mV/s aufgenommen. Die Lade-/Entladekurven wurden durch galvanostatisches Zyklieren mit unterschiedlichen C-Raten erhalten. Die definierte 1C-Rate betrug dabei 150 mAh/g. Für die Untersuchungen bezüglich der Zyklenstabilität der Kathodenmaterialien wurden bis zu 83 Zyklen aufgenommen, wobei in dem für die Materialien relevanten Spannungsbereich gezykelt wurde. Alle Messungen wurden ausgehend vom Ruhepotential mit anodischen Strömen gestartet, sodass der anodische Teilzyklus dem Lade- und der kathodische Teilzyklus dem Entladevorgang entspricht. Die spezifischen Kapazitäten für die Lade- und Entladevorgänge wurden nach Gleichung 4 (Kapitel 2.2.2) berechnet.

4.4 Verwendete Geräte und Einstellungen

Labormikrowelle MARS XPress

Die mikrowellenunterstützten Synthesen erfolgten in einem Hochleistungs-Mikrowellenaufschlusssystem des Modells MARS XPress (Fa. CEM GmbH), welches mit einer Frequenz von 2,45 GHz arbeitet. Die Labormikrowelle verfügt über die Option bis zu 40 Reaktionen gleichzeitig durchführen zu können (max. Druck 50 bar, max. Temperatur 260 °C), wobei die Reaktionskontrolle berührungslos mittels IR-Sensoren, die fest im Gerät integriert sind, erfolgt. Das Reaktionsgefäß ist ein Innenbehälter, welcher aus Teflon PFA[®] besteht und mit einer Kappe inklusive Überdruckventil verschlossen wird. Das Gefäß wird von einem sprenggeschützten Isoliermantel, der aus einem extrem druckstabilen glasfaserverstärkten Verbundwerkstoff gefertigt ist, umgeben.

Für die Hydrothermalsynthesen wurden Mikrowellenbehälter mit einem Volumen von 30 ml verwendet, wobei das Füllvolumen 75 % betrug. Die Behälter wurden in die Labormikrowelle eingebracht und auf dem Mikrowellendrehteller platziert. Die Aufheizrate betrug bei allen Synthesen fünf Minuten zum Erreichen der Zieltemperatur.

Röntgenpulverdiffraktometrie

Die röntgenografische Charakterisierung der Zeolithmaterialien erfolgte an dem Pulverdiffraktometer Stoe Stadi P (Fa. Stoe). Für die Messungen wurden Flachbettprobenträger verwendet, wobei die Pulverproben zwischen zwei amorphen Klebefolien fixiert wurden. Die Reflexlagenzuordnung erfolgte mithilfe der IZA Strukturdatenbank^[16].

Die Röntgendiffraktogramme der Kathodenmaterialien wurden mit einem X'Pert PRO Powder Materials Research Diffractometer (Fa. PANalytical B. V.) aufgenommen. Die Probenpräparation erfolgte durch das Aufbringen einer konzentrierten Pulversuspension auf einen Siliziumflachbettprobenträger. Hierfür wurde das Pulver mit wenig absolutem Ethanol versetzt, im Ultraschallbad aufgeschlämmt und die Suspension tropfenweise mittig auf den Si-Träger gegeben. Nach dem Verdampfen des Ethanols resultierte ein geschlossener dünner Probenfilm. Die Reflexlagenzuordnung der kristallinen Phasen erfolgte mithilfe der WinXPow Pulverdatenbank (Fa. Stoe).

Alle abgebildeten Röntgenpulverdiffraktogramme wurden mit einem identischen y-Offset dargestellt.

Die Messparameter der aufgenommenen Diffraktogramme für die jeweiligen Materialien sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 12: Messparameter der Röntgenpulverdiffraktometrie.

Messparameter	Stoe Stadi P	PANalytical X'Pert PRO
Temperatur	Raumtemperatur	Raumtemperatur
Strahlung	$\text{CuK}_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$)	$\text{CuK}_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$)
Beschleunigungsspannung	40 kV	40 kV
Arbeitsstrom der Strahlungsquelle	30 mA	40 mA
Winkelbereich	$5^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$	$10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$
Geometrie	Transmission	Reflexion
Schrittweite $\Delta(2\theta)$	$0,2^\circ$	$0,013^\circ$
Messzeit pro Messpunkt	30 s	1 s

Rasterelektronenmikroskopie (REM)/Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

REM-Untersuchungen sowie EDX-Messungen wurden an einem Rasterelektronenmikroskop DSM-982 Gemini (Fa. Zeiss) durchgeführt. Die Beschleunigungsspannung für die REM-Aufnahmen betrug für die Zeolithmaterialien 5 kV und für die Kathodenmaterialien 8 kV. Die Partikelgrößen wurden anhand der REM-Abbildungen durch Vermessen von 20 – 30 Partikeln bestimmt. Für die EDX-Messungen wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 12 kV gearbeitet und eine 5000-fache Vergrößerung gewählt. Die Probenpräparation erfolgte durch Fixierung der Pulver auf selbstklebenden Kohleplättchen (Fa. Plano), welche auf Aluminiumprobentellern (Fa. Plano) aufgebracht waren. Die zeolithischen Proben wurden für eine bessere Leitfähigkeit mit einer dünnen Goldschicht bedampft.

Stickstoffadsorption

Die Stickstoffphysisorptionsmessungen wurden bei -196 °C mit dem Gerät Quadrasorb SI (Fa. Quantachrome) durchgeführt. Die Aktivierung der Proben erfolgte für 24 h bei 150 °C im Vakuum. Die spezifische Oberfläche wurde durch Anwendung der Single-Point-BET-Methode^[187] bei $p/p_0 = 0,3$ aus dem Adsorptionsast bestimmt. Das totale Porenvolumen bzw. das Mikroporenvolumen wurden bei einem Relativdruck von $p/p_0 = 0,97$ bzw. $0,2$ berechnet.

Wasserdampfadsorption

Wasserdampfphysisorptionsuntersuchungen der zeolithischen Systeme wurden mithilfe des Hydrosorb 1000 (Fa. Quantachrome) bei 25 °C durchgeführt. Im Vorfeld der Messungen wurden die Proben unter Vakuum für 24 h bei 150 °C aktiviert. Das Mikroporenvolumen und das totale Porenvolumen wurden bei $p/p_0 = 0,2$ und $0,97$ bestimmt. Alle angegebenen Werte wurden durch Auswertung der Adsorptionsisotherme erhalten.

Die qualitative Charakterisierung der Oberflächenpolarität erfolgte über den Mikroporenfüllungsgrad nach Gleichung 18.

$$\text{MFG} = \frac{V_{\text{mikro}}(\text{H}_2\text{O})}{V_{\text{mikro}}(\text{N}_2)} \cdot 100 = (\%) \quad (18)$$

Hochdruckadsorption

Für die LiLSX-Materialien wurden Stickstoff- und Sauerstoffphysisorptionsisothermen im Hochdruckbereich ($p = 0 - 10\text{ bar}$) bei 25 °C mit dem Belsorp HP (Fa. BEL Japan, Inc.) volumetrisch gemessen. Zuvor wurden die Proben für 12 h bei 150 °C unter Vakuum aktiviert. Das Befüllen der Messzelle erfolgte unter Luft. Die Bestimmung des Totvolumens der Messzelle erfolgte mit Helium. Die N_2/O_2 -Selektivitäten wurden nach Gleichung 13 (Kapitel 3.1.2) und einem Druck von 5 bar berechnet.

Infrarotspektroskopie

Die FT-IR-Spektren der Pulverproben wurden am Vertex 70 (Fa. Bruker Optik GmbH) für einen Wellenzahlenbereich von $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$ an Luft aufgenommen. Die Messungen erfolgten im diffusen Reflexionsmodus (engl. Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy, DRIFTS), wobei die Absorption bei dieser Messmethode in Kubelka-Munk Einheiten angegeben wird.

Differenzthermoanalyse (DTA)/Thermogravimetrie (TG)

Die Ermittlung der thermischen Stabilität der Verbindungen erfolgte durch Kopplung der Differenzthermoanalyse mit der Thermogravimetrie am Gerät STA 409 (Fa. Netzsch). Hierfür wurden die getrockneten Proben unter oxidativer Atmosphäre (Luft) mit einer Heizrate von 10 K/min auf eine Zieltemperatur von 1000 °C aufgeheizt.

Elementaranalyse

Die quantitative Bestimmung der Elemente erfolgte mittels ICP-OES mit einem Varian VISTA in Kooperation mit dem Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe (Dresden). Mithilfe der Trägergasheißextraktionsmethode wurde die Menge an Sauerstoff mit einem TCH-600 (Fa. Leco Instrumente GmbH) analysiert.

Partikelgrößenverteilung

Die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung erfolgte mittels einer Scheibenzentrifuge Modell DC24000 (Fa. CPS Instruments) am Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe (Dresden).

Für die Messung wurden wenige Milligramm der Pulverprobe in destilliertem Wasser mithilfe eines Ultraschallbads suspendiert und in die Mitte der rotierenden Scheibe injiziert. Die Drehgeschwindigkeit der Scheibe wurde mit 1000 Umdrehungen/min festgelegt.

Temperaturprogrammierte Ammoniakdesorption (TPAD)

Die TPAD wurde mit einem TPDRO 1100 (Fa. Thermo Scientific) am Institut für Technische Chemie der TU Dresden durchgeführt und diente zur Charakterisierung der aciden Eigenschaften der ZSM-5 Materialien.

Für die Messung wurden 200 mg der trockenen Pulverprobe zwischen Quarzglaswolle in einem Quarzglasreaktor fixiert und in den Ofen des Analysegeräts eingebracht. Die thermische Vorbehandlung und die Ammoniaksättigung erfolgten nach den in Tabelle 13 aufgeführten Schritten. Anschließend wurde die Probe 30 min mit Helium ($\dot{v} = 20$ ml/min) bei 100 °C gespült, um den physisorbierten Ammoniak und eventuell noch vorhandenes Argon aus dem Probenraum zu entfernen. Die eigentliche Analyse erfolgte mit Helium ($\dot{v} = 20$ ml/min) als Trägergas, wobei die Probe mit einer Heizrate von 10 K/min auf eine Temperatur von 700 °C aufgeheizt und für weitere 30 min bei dieser Temperatur gehalten wurde. Auf diese Weise wurde eine Desorptionskurve erhalten, die bezüglich ihrer Maxima und Flächeninhalte ausgewertet werden konnte. Die Stärke der Säurezentren konnte anhand

der Desorptionsmaxima ermittelt werden, während die Konzentration der Säurezentren über den Flächeninhalt des Desorptionsmaximums zu berechnen war. Die spezifische Gesamtacidität ($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$) wurde aus den Flächen unterhalb der Desorptionskurve und einem Kalibrierfaktor unter Berücksichtigung der Probentrockenmasse berechnet.

Tabelle 13: Parameter der thermischen Vorbehandlung und Ammoniaksättigung.

Schritt	Starttemperatur (°C)	Zieltemperatur (°C)	Heizrate (K/min)	Zeit (min)	Gas	Volumenstrom (ml/min)
1	20	120	1	-	Ar	20
2	120	120	-	240	Ar	20
3	120	550	2	-	Ar	20
4	550	550	-	360	Ar	20
5	550	100	-	30	Ar	20
6	100	100	-	30	NH ₃	20

5 Auswertung und Diskussion

5.1 LiLSX (FAU)

5.1.1 Untersuchungen zur Synthese von NaKLSX

Basierend auf der von Kühn^[27] beschriebenen Methode wurde die Synthese von NaKLSX bezüglich verschiedener Heizmethoden, Silizium- und Aluminiumquellen sowie der Parameter Alterungs- und Kristallisationszeit untersucht. Dabei wurde die oxidische Zusammensetzung des Synthesegels in allen Untersuchungen beibehalten, um drastische Änderungen, wie z. B. des Wassergehalts und somit der Viskosität, zu vermeiden.

Die Synthese röntgenografisch phasenreiner Produkte gelingt im Autoklav und im Trockenschrank, wohingegen bei Verwendung eines Ölbad bzw. der Labormikrowelle signifikante Anteile von Sodalith (SOD) als Nebenphase zu beobachten sind (Abbildung 29). Rasterelektronenmikroskopische Abbildungen der Proben, welche thermisch im Ölbad behandelt wurden, zeigen gegenüber den Proben, welche im Trockenschrank umgesetzt wurden, neben den für LSX charakteristischen facettierten Kugeln sehr viele, wesentlich kleinere, sphärische Partikel, die dem Sodalith zuzuordnen sind (Abbildung 29). Aus Stickstoffphysisorptionsmessungen können für die röntgenografisch phasenreinen Proben spezifische Oberflächen von ca. $540 \text{ m}^2/\text{g}$ bestimmt werden, während bei den mit SOD verunreinigten Materialien die Oberflächen bei ca. $460 \text{ m}^2/\text{g}$ liegen. Die dazugehörigen Porenvolumina betragen $0,27 \text{ cm}^3/\text{g}$ bzw. $0,23 \text{ cm}^3/\text{g}$.

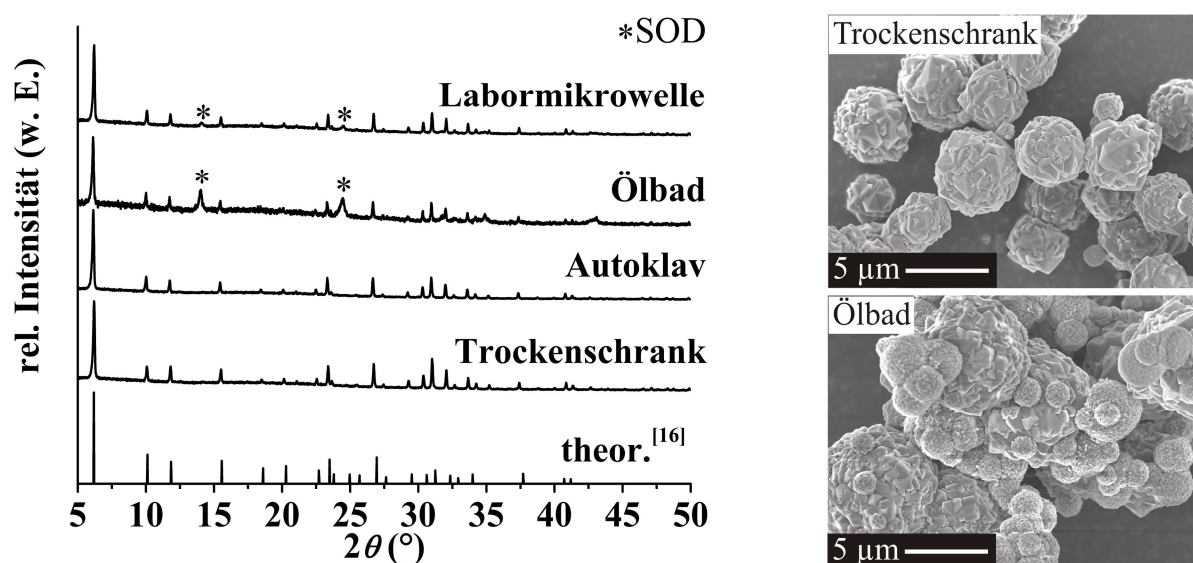


Abbildung 29: Röntgenpulverdiffraktogramme der NaKLSX-Proben, die thermisch mit unterschiedlichen Heizquellen behandelt wurden (links) und REM-Abbildungen (rechts).

Mit der Verwendung von TEOS, Ludox[®]HS-40 und Aerosil[®]200 als weitere Siliziumquellen bzw. Aluminiumtriisopropylat (AIP) als Aluminiumquelle können unter gleichen Reaktionsbedingungen keine röntgenografisch phasenreinen NaKLSX-Proben synthetisiert werden. Es entstehen hierbei die Nebenprodukte LTA und/oder SOD. Die Röntgenpulverdiffraktogramme sowie die REM-Abbildungen sind in Anhang 1 (Abbildung A1-1) gezeigt. Für eine erfolgreiche Synthese mit den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Eduktmaterialien sind vermutlich veränderte Synthesebedingungen (Zeit, Temperatur) als die in der Literatur^[27] angegebenen notwendig.

Eine Verlängerung der Alterungszeit bzw. der Kristallisationszeit auf 24 h führt zu keinen signifikanten Veränderungen in der Bildung des Reaktionsproduktes (Anhang 1, Abbildung A1-2). Die Proben weisen vergleichbare Kristallinitäten, spezifische Oberflächen ($\sim 540 \text{ m}^2/\text{g}$) und einheitliche Partikelgrößen von $5 \mu\text{m}$ auf.

Folglich kann anhand dieser Befunde interpretiert werden, dass die von *Kühl* postulierte Synthese entsprechend der eingesetzten Edukte (Kosten, Verfügbarkeit), Reaktionsparameter und -führung bereits optimiert scheint.

5.1.2 Untersuchungen zum Existenzbereich von NaKLSX

Ausgehend von der literaturbekannten^[27] oxidischen Zusammensetzung des Synthesegels mit $5,5\text{Na}_2\text{O}:1,65\text{K}_2\text{O}:2,2\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:122\text{H}_2\text{O}$ wurden durch Variationen des $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnisses, des Wassergehalts sowie der Alkalinität die Einflüsse auf die Phasenbildung von NaKLSX untersucht.

SiO₂/Al₂O₃-Verhältnis

In Abbildung 30 und Tabelle 14 sind die Ergebnisse der untersuchten $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnisse zusammengestellt. Anhand der Röntgenpulverdiffraktogramme ist ersichtlich, dass NaKLSX in einem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Bereich von 2,2 bis 2,5 phasenrein gebildet wird und die Phase bei den $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnissen 2,2 und 2,3 hoch kristallin vorliegt. REM-Abbildungen zeigen die Abnahme der Partikelgröße bekannter Morphologie (facettierte Kugeln) von $5 \mu\text{m}$ auf ca. $3,2 \mu\text{m}$ mit steigendem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis. Desweiteren kann eine Abnahme der spezifischen Oberflächen bei zunehmendem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis festgestellt werden. Die angegebenen $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnisse der synthetisierten Zeolithe wurden mittels Elementaranalyse bestimmt und stimmen mit den eingestellten Werten des Synthesegels gut überein.

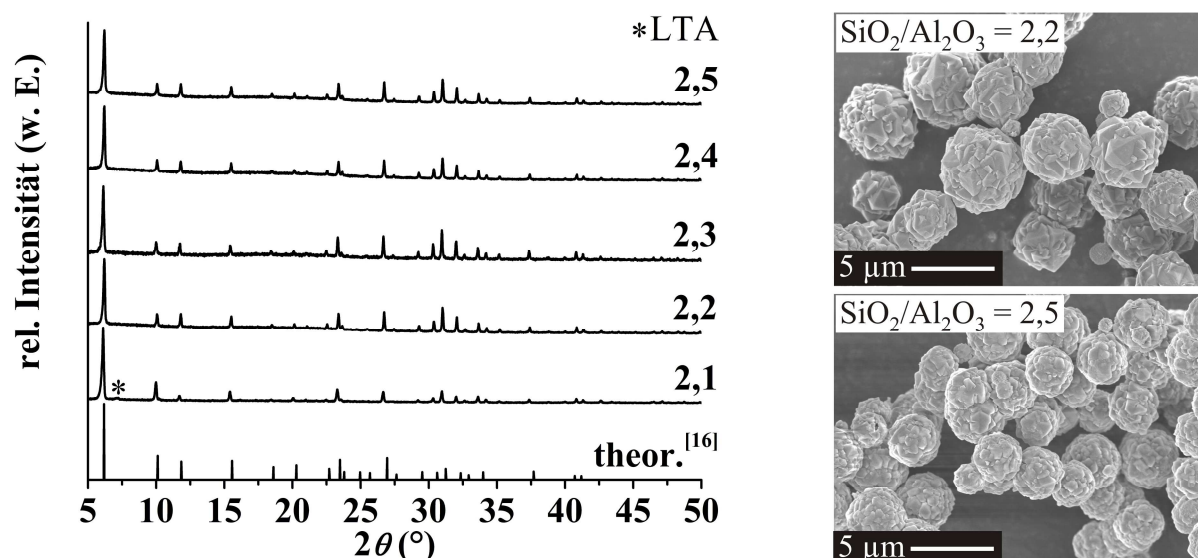


Abbildung 30: Röntgenpulverdiffraktogramme der NaKLSX-Proben mit jeweils unterschiedlichem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis (links) und REM-Abbildungen (rechts).

Tabelle 14: Ergebnisse der Stickstoffadsorption, der REM- und Elementaranalyse von NaKLSX-Proben mit unterschiedlichem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis.

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ [Gel]	$S_{\text{SP-BET}}$ (m^2/g)	V_{mikro} (cm^3/g)	d_{part} (μm)	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ [Zeolith]
2,1	473	0,25	5,5	-
2,2	537	0,27	5,0	2,04
2,3	527	0,27	4,3	2,06
2,4	478	0,25	3,7	2,08
2,5	411	0,21	3,2	2,10

$\text{H}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ - und $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ -Verhältnis

Auf der Grundlage der oben aufgeführten Ergebnisse aus Röntgen- und Physisorptionsmessungen wurden für die Folgeexperimente Synthesegels verwendet, welche ein $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 2,2 aufweisen.

Ergebnisse aus den weiterführenden Untersuchungen zum Wassergehalt des Synthesegels zeigen keinen signifikanten Einfluss auf die Phasenbildung. So werden auch bei einer Erhöhung des Wassergehalts und damit gleichzeitiger Viskositätsverringerung des Synthesegels kaum Veränderungen in der Kristallinität, der Adsorptionseigenschaft und der Partikelgröße beobachtet (Abbildung 31, Tabelle 15). Lediglich bei einem $\text{H}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ -Verhältnis von 14 bzw. 18 kann im Röntgenpulverdiffraktogramm die Ausbildung einer zusätzlichen Phase beobachtet werden, deren Reflexe dem LTA zugeordnet werden können (Abbildung 31, Hauptreflexe mit * gekennzeichnet).

Die Alkalinität des Gesamtsystems wird durch den Term $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$ ausgedrückt, wobei der Einfluss dieses Effektes durch das Verhältnis $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ evaluiert wird. Röntgenografisch phasenreines NaKLSX kann in einem $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ -Bereich von 0,74 bis 0,77 (Alkalinitätsbereich = 3,0 – 3,4) erhalten werden – andernfalls wird zu geringen Anteilen LTA gebildet (Abbildung 31). Die Kristallinität der phasenreinen Proben nimmt mit steigender Alkalinität zu, was sehr gut mit der Literatur korreliert. Im Gegensatz zum Wassergehalt beeinflusst die Alkalinität des Synthesgels entscheidend die Partikelgröße. Aus Tabelle 15 ist ersichtlich, dass die einheitliche Partikelgröße von 8,5 μm auf 4,2 μm abnimmt, wenn die Alkalinität von 0,73 auf 0,78 erhöht wird.

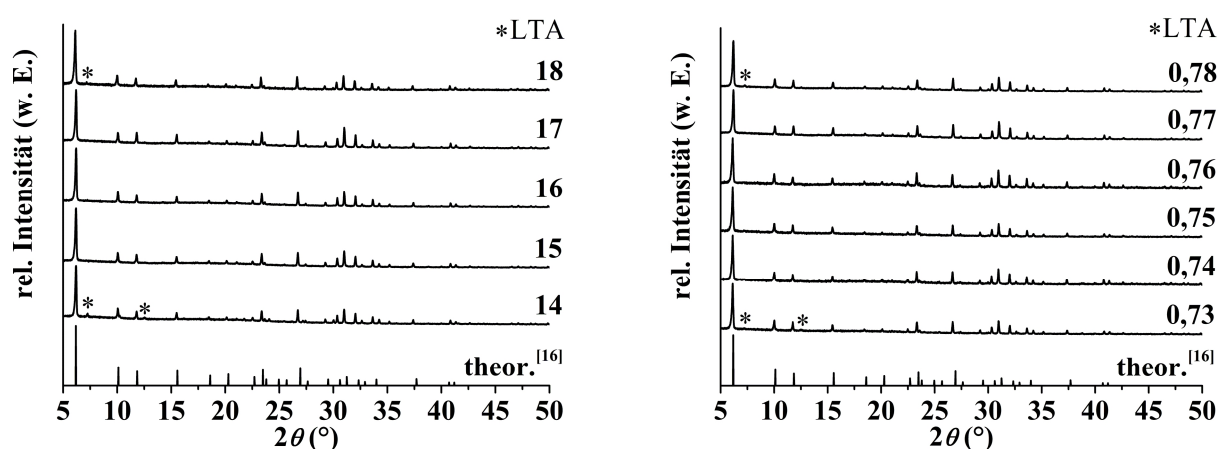


Abbildung 31: Röntgenpulverdiffraktogramme der NaKLSX-Proben mit jeweils unterschiedlichem $\text{H}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ - (links) und $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ -Verhältnis (rechts).

Tabelle 15: Ergebnisse der Stickstoffadsorption und der REM-Untersuchung von NaKLSX-Proben mit unterschiedlichem $\text{H}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ - und $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ -Verhältnis.

$\text{H}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$	$S_{\text{SP-BET}}$ (m^2/g)	d_{Part} (μm)	$\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$	$S_{\text{SP-BET}}$ (m^2/g)	d_{Part} (μm)
14	477	5,5	0,73	498	8,5
15	468	5,0	0,74	536	6,7
16	532	5,5	0,75	541	6,4
17	537	5,0	0,76	525	5,1
18	508	5,5	0,77	537	5,0
			0,78	529	4,2

Schlussfolgernd lässt sich unter Einbezug der erhaltenen Ergebnisse aus den untersuchten $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnissen sagen, dass die Phase NaKLSX lediglich einen kleinen Existenzbereich aufwies. Die besten Resultate bezüglich der Kristallinität und der

spezifischen Oberfläche konnten innerhalb dieser Studie bei einem kleinen $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis, einem hohen Wassergehalt und einer hohen Alkalinität erzielt werden.

5.1.3 Untersuchungen zum Lithiumionenaustausch

Anhand der gewonnenen Ergebnisse aus dem vorherigen Kapitel wurde für die Untersuchungen zum Lithiumionenaustausch zunächst ein NaKLSX mit einer oxidischen Zusammensetzung des Gels von $5,5\text{Na}_2\text{O}:1,65\text{K}_2\text{O}:2,2\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:122\text{H}_2\text{O}$ synthetisiert. Die Elementaranalyse bestätigte die chemische Zusammensetzung des Zeolithen mit $\text{Na}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{SiAlO}_5$, wobei der leicht erhöhte Sauerstoffanteil auf anhaftende Feuchtigkeit zurückzuführen ist. Standardmäßig wird für den Ionenaustausch eine konzentrierte, wässrige LiCl-Lösung verwendet. Da diese jedoch sehr kostenintensiv ist, wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit Untersuchungen mit alternativen, kommerziell erhältlichen Lithiumsalzen (Lithiumcarbonat, Lithiumsulfat, Lithiumhydroxid, Lithiumnitrat) durchgeführt.

In Abbildung 32 sind die Ergebnisse des Kationenaustauschs mit verschiedenen Lithiumsalzen in Abhängigkeit von der Anzahl der durchgeführten Austauschschritte gezeigt. Der Kalium- und Natriumgehalt wurde mittels Elementaranalyse bestimmt. Es ist ersichtlich, dass bei allen verwendeten Lithiumlösungen bereits im ersten Austauschschritt ein Großteil der Kationen ausgetauscht wird. In den folgenden Austauschschritten nimmt der Anteil an Kalium- und Natriumionen weiter ab bis sich jeweils ein konstanter Wert einstellt. Mit Ausnahme von Lithiumcarbonat zeigen die verwendeten Austauschlösungen vergleichbar hohe Effektivitäten, womit sie sich als sehr gute Alternativen zum LiCl erweisen. Die Ergebnisse des Ionenaustauschs bei Verwendung von Lithiumcarbonat können auf dessen geringere Wasserlöslichkeit und der damit verbundenen niedrigeren Konzentration von Lithiumionen in der Austauschlösung gegenüber den anderen Lithiumsalzen zurückgeführt werden. Lithiumhydroxid ist für den Ionenaustausch ungeeignet, da der Zeolith durch die basische Austauschlösung aufgelöst wird.

In Bezug auf die Kaliumionen zeigen die Untersuchungen, dass nach dem dritten Austauschschritt kein signifikanter Ionenaustausch mehr beobachtet werden kann. Die im Zeolith bestimmte verbleibende Restmenge beträgt maximal 0,1 Gew.-%. Im Gegensatz dazu werden zur Substitution der Natriumionen mindestens fünf Behandlungen mit der Austauschlösung benötigt, um einen Restgehalt an Natriumionen von maximal 0,2 Gew.-% zu erreichen. Insgesamt resultiert ein Lithium-Austauschgrad von 98 %.

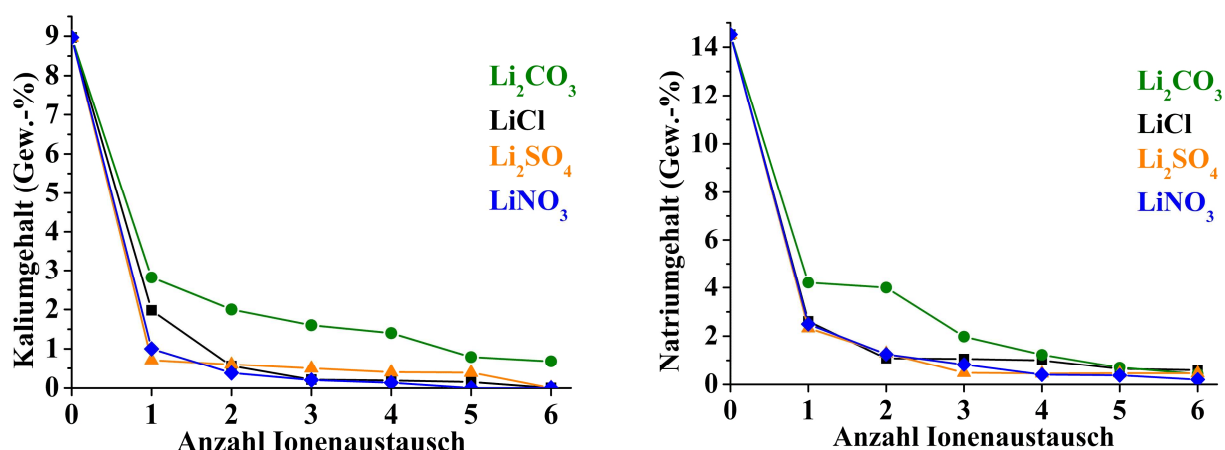


Abbildung 32: Kalium- und Natriumgehalt in Abhängigkeit von der Anzahl der Ionenaustauschschritte von NaKLSX zu LiLSX.

Weitere Erkenntnisse aus den durchgeführten Untersuchungen zum Ionenaustausch sind, dass sowohl bei einer geringeren Konzentration als auch bei einem geringeren Volumen der verwendeten Austauschlösung bei gleicher Zeolithmasse mehr Ausstauschschritte vonnöten sind. Ebenso ist für den Ionenaustausch eine Rührzeit von 1 h ausreichend, da bei längerem Rühren keine Veränderungen in den Kalium- und Natriumgehalten zu verzeichnen ist.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Elementaranalysen für den mit unterschiedlichen Lithiumsalzlösungen ausgetauschten LSX-Zeolith zusammengefasst. Dabei stimmen die ermittelten Werte sehr gut mit den theoretischen Werten bzw. mit der LiLSX-Referenz von CWK Bad Köstritz überein und bestätigen die Zusammensetzung vom LiLSX. Der erhöhte Anteil an Sauerstoff, den alle Proben zeigen, kann durch das Vorhandensein von Wassermolekülen im Zeolithgerüst erklärt werden.

Tabelle 16: Ergebnisse der Elementaranalyse (ICP-OES) von den LiLSX-Proben nach dem Ionenaustausch mit unterschiedlichen Lithiumsalzlösungen und der LiLSX-Referenz.

	Element (Gew.-%)					
	Li	Si	Al	O	Na	K
LiCl	4,0	16,0	15,6	50	~ 0,2	~ 0,1
$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	4,4	17,0	16,9	47	~ 0,1	~ 0,1
LiNO_3	4,3	16,4	16,1	50	~ 0,1	~ 0,1
Li_2CO_3	3,9	15,9	15,4	49	~ 0,4	~ 0,2
Referenz	4,3	14,9	14,8	47	~ 0,1	~ 0,1
theoretisch	4,0	16,2	15,6	37		

Die erzielten Resultate des Ionenaustauschs zeigten, dass die verwendeten Lithiumsalze für die Synthese von LiLSX sehr gut geeignet waren und der ausgetauschte Zeolith durch einen sehr hohen Lithium-Austauschgrad (98 %) gekennzeichnet war. Dabei zeigten Lithiumchlorid, Lithiumsulfat und Lithiumnitrat die besten Effektivitäten für den Ionenaustausch.

Anhand dessen und unter Berücksichtigung des Kostenfaktors für die entsprechenden Lithiumsalze wurde der Ionenaustausch in der vorliegenden Arbeit standardmäßig mit Lithiumnitrat durchgeführt.

5.1.4 Charakterisierung von LiLSX

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der umfassenden strukturellen und textuellen Charakterisierung des synthetisierten LiLSX mithilfe geeigneter festkörperanalytischer und mikroskopischer Methoden vorgestellt. Die grafischen Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktometrie, der Rasterelektronenmikroskopie sowie der Physisorption eines kommerziell erhältlichen LiLSX von CWK Bad Köstritz (Referenz) sind in Anhang 2 zusammengestellt.

Röntgenpulverdiffraktometrie, Rasterelektronenmikroskopie

Das Röntgenpulverdiffraktogramm von LiLSX ist in Abbildung 33 dargestellt. Der Abgleich des erhaltenen Reflexmusters mit dem aus der Strukturdatenbank der IZA^[16] bestätigt die Struktur. Die chemische Zusammensetzung konnte mittels Elementaranalyse verifiziert werden.

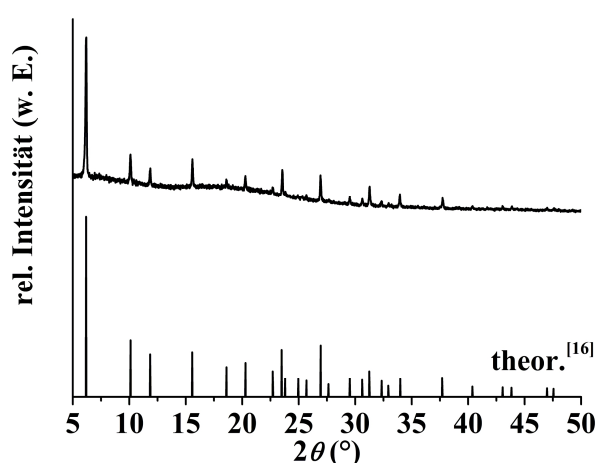


Abbildung 33: Röntgenpulverdiffraktogramm von LiLSX.

Zur Veranschaulichung der Partikelgestalt wurden ergänzend rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt. Die Proben zeichnen sich durch Kristallite mit einer für LiLSX

typischen kugelförmigen, facettenreichen Morphologie aus. Ein Vergleich mit der REM-Abbildung der LiLSX-Referenz in Abbildung A2-2 (Anhang 2) bestätigt die Ergebnisse. Innerhalb der Pulverprobe liegen neben vielen großen auch kleinere Partikel vor. Eine entsprechende Partikelgrößenverteilung, welche mittels Scheibenzentrifugation bestimmt wurde, verdeutlicht diesen Sachverhalt. Es zeigt sich eine homogene Verteilung mit zwei Maxima von ca. 2,1 μm und 4,5 μm (Abbildung 34).

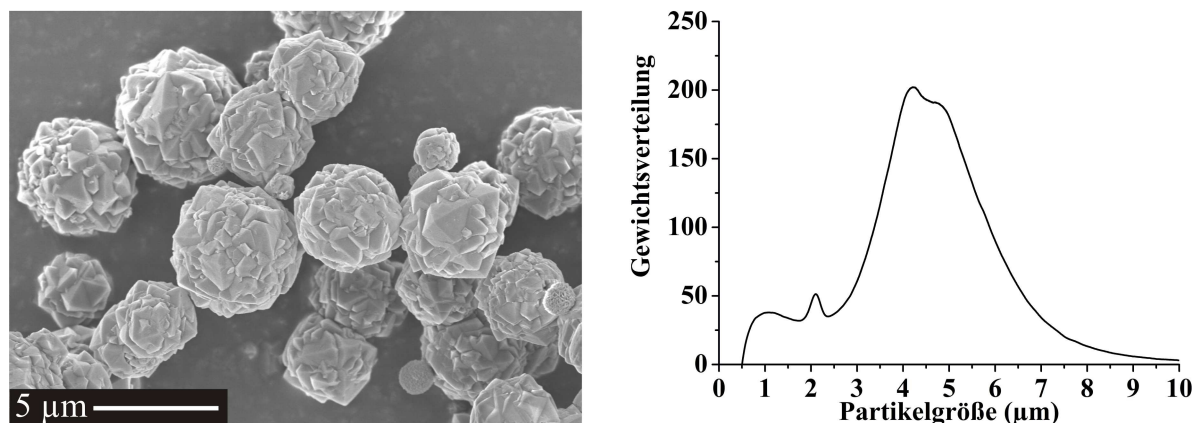


Abbildung 34: REM-Abbildung (links) und Partikelgrößenverteilung (rechts) von LiLSX.

Stickstoff- und Wasserdampfphysisorption

Die folgende Abbildung zeigt die Physisorptionsisothermen von Stickstoff und Wasserdampf, wobei die Porosität des Zeolithen anhand der Stickstoffphysisorption und die Polarität mit der Wasserdampfphysisorption charakterisiert wurde. In Tabelle 17 sind die charakteristischen Kenngrößen angegeben.

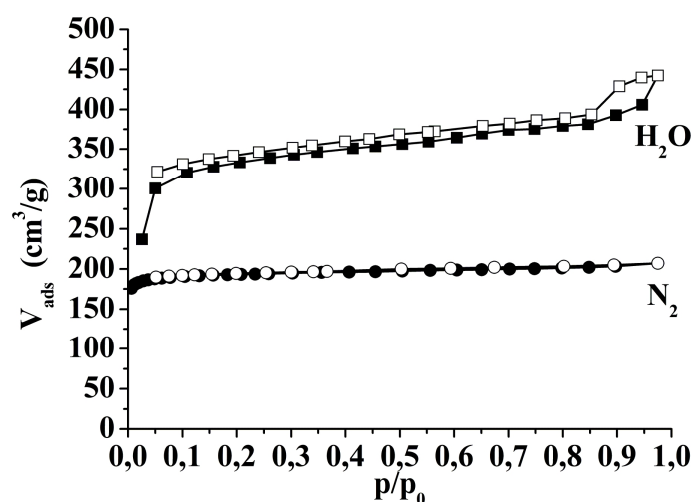


Abbildung 35: Stickstoff- und Wasserdampfphysisorptionsisotherme von LiLSX; volles Symbol = Adsorption, leeres Symbol = Desorption; $\vartheta_{\text{N}_2} = -196\text{ }^\circ\text{C}$, $\vartheta_{\text{H}_2\text{O}} = 25\text{ }^\circ\text{C}$.

Tabelle 17: Kenngrößen der Adsorptionsmessungen von LiLSX und der LiLSX-Referenz.

		S_{SP-BET} (m ² /g)	V_{mikro} (cm ³ /g)	V_{total} (cm ³ /g)
N ₂	LiLSX	591	0,29	0,32
	Referenz	582	0,29	0,32
H ₂ O	LiLSX	-	0,28	0,36
	Referenz		0,29	0,35

Die gemessene Stickstoffisotherme entspricht dem Typ I nach der IUPAC-Klassifikation, sodass LiLSX der Substanzklasse der mikroporösen Materialien zugeordnet werden kann. Der Verlauf der Isotherme ist gekennzeichnet durch einen steilen Anstieg der physisorbierten Stickstoffmenge bei niedrigen Relativdrücken, was auf das Füllen der Mikroporen zurückzuführen ist und einem sich anschließenden ausgedehnten Plateaubereich. Der Zeolith LiLSX zeigt mit einer spezifischen Oberfläche von 591 m²/g und einem Mikroporenvolumen von 0,29 cm³/g eine erhöhte Stickstoffkapazität im Vergleich zum NaKLSX. Dieser messbare positive Effekt ist mit dem geringeren Ionenradius und dem damit verbundenen geringeren Platzbedarf von Lithium (60 pm) gegenüber Natrium (95 pm) und Kalium (133 pm) erklärbar, wodurch mehr Stickstoffmoleküle in den Poren adsorbiert werden können.

Analog zur Stickstoffphysisorption verläuft die Isotherme der Wasserdampfphysisorption ebenfalls nach dem Typ I. Die Form der Isotherme indiziert starke Wechselwirkungen zwischen den polaren Wassermolekülen und dem polaren Zeolithgerüst, die auf der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu den Hydroxylgruppen der Zeolithoberfläche beruhen. Die Wechselwirkungen zwischen den Wassermolekülen durch Wasserstoffbrückenbindungen tragen zur Adsorption nahe am Kondensationspunkt (hoher Relativdruck) bei. Der ermittelte Wert für das Mikroporenvolumen beträgt 0,28 cm³/g. Desweiteren ist anhand der Isotherme erkennbar, dass die Equilibrierungszeiten bei der Messung zu kurz waren, sodass an den jeweiligen Messpunkten das Gleichgewicht noch nicht erreicht war.

Ein Vergleich der Isothermen aus beiden Physisorptionsmessungen zeigt, dass der Anteil an adsorbierten Wassermolekülen bei gleichem Relativdruck wesentlich höher ist als der an Stickstoffmolekülen, was mit dem kleineren kinetischen Durchmesser der Wassermoleküle (0,27 nm) im Gegensatz zu Stickstoff (0,36 nm) in Verbindung gebracht werden kann.

Die qualitative Charakterisierung der polaren inneren Oberfläche erfolgt über den Mikroporenfüllungsgrad, welcher aus dem Verhältnis des Mikroporenvolumens der adsorbierten Wassermoleküle zum Mikroporenvolumen aus der Stickstoffphysisorption berechnet wird. Für LiLSX beträgt der Mikroporenfüllungsgrad 97 %. Diese fast vollständige Adsorption bei kleiner relativer Feuchte beweist die hohe Affinität zu Wasser und begründet

die zwingend notwendige Aktivierung des Zeoliths vor dem Einsatz als Adsorbens, um so die Adsorption anderer Gase zu ermöglichen.

Abschließend ist anzumerken, dass alle beobachteten Ergebnisse der Physisorptionsuntersuchungen mit Stickstoff und Wasserdampf sehr gut mit den Daten der Referenz von CWK Bad Köstritz korrelieren.

Infrarotspektroskopie

Eine weitere Methode der strukturellen Charakterisierung war die IR-Spektroskopie. Das aufgenommene Spektrum von LiLSX (Abbildung 36) zeigt die für die Zeolithstruktur typischen IR-Banden der Tetraederschwingungen im Wellenzahlenbereich von $1400 - 600 \text{ cm}^{-1}$.^[18] Dabei kann zwischen den internen Tetraederschwingungen, die innerhalb der Tetraeder entstehen und strukturunabhängig sind sowie den externen Tetraederschwingungen, welche durch die Tetraederverknüpfungen hervorgerufen werden und strukturabhängig sind, differenziert werden.

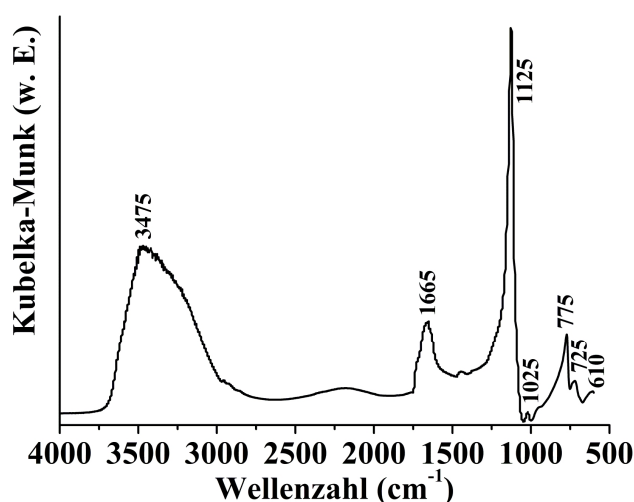


Abbildung 36: DRIFT-Spektrum von LiLSX (Probe nicht aktiviert).

Die Absorptionsbanden im Bereich von $1200 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ können den asymmetrischen Schwingungen der Tetraeder zugeordnet werden. Die symmetrischen Schwingungen treten zwischen 850 cm^{-1} und 700 cm^{-1} auf. Aus der externen Tetraederschwingung im hexagonalen Prisma resultiert die Bande bei 600 cm^{-1} . Weiterhin zeigt das Spektrum ein breites Signal mit einem Maximum bei 3475 cm^{-1} , das den OH-Streckschwingungen, hervorgerufen durch die Silanolgruppe (Si-OH) und die im Zeolith anhaftende Feuchtigkeit, zuzuordnen ist. Die ausgeprägte Form der Bande resultiert aus der Anwesenheit von Wassermolekülen, die ihrerseits zusätzliche Wasserstoffbrückenbindungen zu den Silanolgruppen ausbilden. Die

entsprechende Deformationsschwingung der Hydroxylgruppen von Wasser kann bei 1665 cm^{-1} detektiert werden.

Thermische Analyse

Das thermische Verhalten von LiLSX ist anhand der TG/DTG/DTA-Kurven grafisch in Abbildung 37 veranschaulicht. Der thermische Abbau (TG) erfolgt über einen breiten Temperaturbereich von $25 - 500\text{ °C}$ und zeigt einen flachen Kurvenverlauf. Der resultierende Masseverlust beträgt $21,6\%$ und kann mit dem Entfernen der Wassermoleküle aus den Superkäfigen der Zeolithstruktur begründet werden. Bei Betrachtung der ersten Ableitung der Messkurve (DTG) wird deutlich, dass die Masseabnahme in einem Schritt erfolgt und das Minimum bei 170 °C liegt. Weiterhin ist in der DTG ein sehr kleines Maximum bei 775 °C erkennbar.

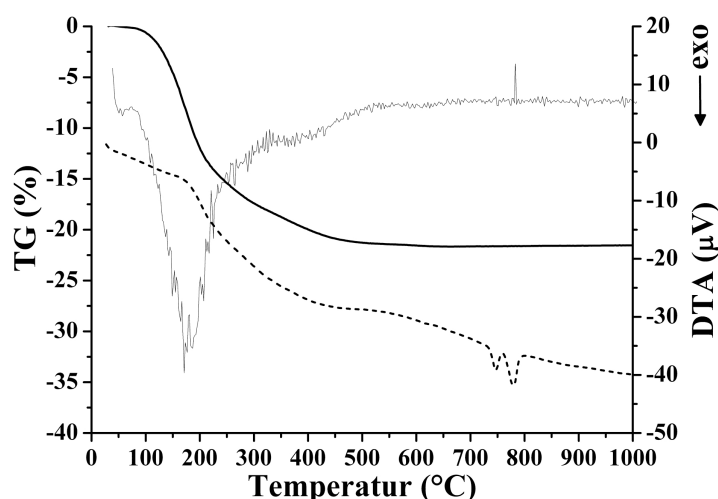


Abbildung 37: TG/DTG/DTA-Kurven von LiLSX; dicke Linie = TG, dünne Linie = DTG, gestrichelte Linie = DTA.

Der Kurvenverlauf der Differenzialthermoanalyse (DTA) zeigt einen breiten endothermen Peak bis zu einer Temperatur von 500 °C sowie zwei exotherme Peaks bei höheren Temperaturen (747 °C , 780 °C). Der endotherme Peak mit seinem Maximum bei 169 °C ist der Desorption des Wassers aus dem Zeolithgerüst zuzuordnen, während die exothermen Peaks Phasenübergänge beschreiben. Die Signale der DTA korrelieren dabei sehr gut mit denen der DTG. Für die Identifizierung der während der Aufheizung auftretenden Phasen wurde das LiLSX bis zu den aus der DTA ermittelten Phasenübergangstemperaturen geheizt und die Proben anschließend röntgenografisch untersucht. Die Diffraktogramme (nicht

dargestellt) zeigen bei beiden Temperaturen das identische Reflexmuster, welches dem Eukryptit (polymorphe Form von LiAlSiO_4 ; \triangleq LiA-Zeolith) zugeordnet werden konnte.^[202]

Bezüglich der beiden auftretenden exothermen Signale in der DTA ist aus der Literatur bekannt, dass der exotherme Peak niedrigerer Temperatur das Maß für die thermische Stabilität angibt.^[203] Dementsprechend bedeutet dies, dass LiLSX bis zu einer Temperatur $< 750\text{ °C}$ thermisch stabil scheint.

5.1.5 Charakterisierung der adsorptiven Eigenschaften von LiLSX

An allen röntgenografisch phasenreinen LiLSX-Proben, deren Synthese sowohl auf konventionelle Weise im Rahmen der Untersuchungen zum Existenzbereich (vgl. Kapitel 5.1.2) als auch auf unkonventionellem Weg unter Verwendung einer Labormikrowelle erfolgte, wurden Hochdruckadsorptionsmessungen von Stickstoff und Sauerstoff sowie Durchbruchexperimente durchgeführt. Um die gewonnenen Ergebnisse einordnen zu können, wurde eine LiLSX-Referenz von CWK ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,0$) unter gleichen Messbedingungen untersucht.

Hochdruckadsorption

Abbildung 38 zeigt die Isothermen der Stickstoff- und Sauerstoffadsorption bei 25 °C im Hochdruckbereich für die untersuchten LiLSX-Proben sowie der Referenzprobe.

Aus den Isothermen ist ersichtlich, dass alle Zeolithproben bevorzugt Stickstoff gegenüber Sauerstoff adsorbieren, was mit der starken Wechselwirkung des Stickstoffs mit dem Zeolithmaterial, die durch das Quadrupolmoment^[204] (Stickstoff 3,5 mal höher als Sauerstoff) hervorgerufen wird, begründet werden kann. Die Stickstoffisothermen zeigen den charakteristischen Verlauf des Typs I nach der IUPAC Klassifizierung, da die adsorbierte Menge bei geringem Druck größer ist als bei höheren Drücken, während die Sauerstoffisothermen einen linearen Verlauf über den gesamten Druckbereich aufweisen. Sowohl für die Stickstoff- als auch für die Sauerstoffisothermen gilt, dass mit kleiner werdendem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis, steigendem Wassergehalt und steigender Alkalinität die Menge der adsorbierten Komponente zunimmt. Dieser Trend kann durch die spezifischen Oberflächen bestätigt werden, da hohe Oberflächen gute Adsorptionspotentiale bedeuten. Bei Betrachtung der Ergebnisse vom LiLSX aus der Labormikrowelle zeigt dieser das schwächste Adsorptionsvermögen im Vergleich zu den anderen gemessenen Proben. Allerdings besitzt die Mikrowellenprobe auch die geringste spezifische Oberfläche.

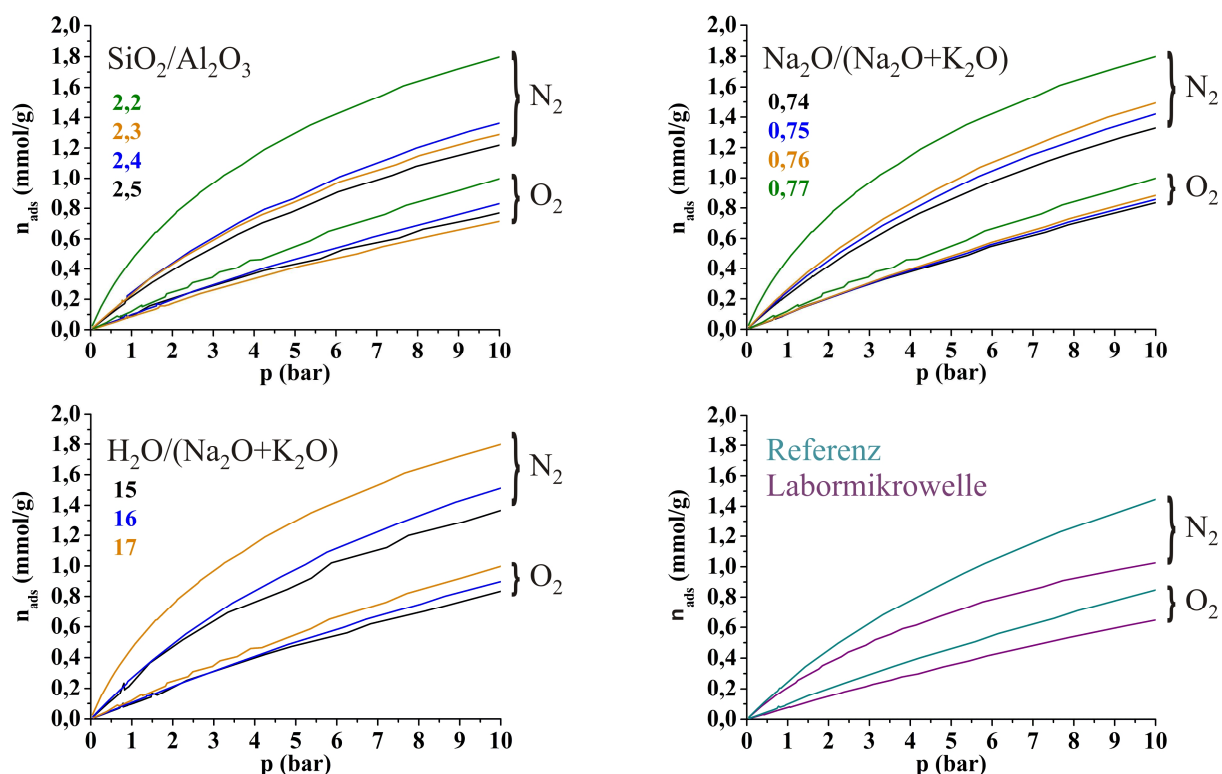


Abbildung 38: Hochdruckphysisorptionsisothermen von Stickstoff und Sauerstoff der LiLSX-Proben bzw. der LiLSX-Referenz.

Tabelle 18: Stickstoffkapazitäten, Sauerstoffkapazitäten und N_2/O_2 -Selektivitäten der LiLSX-Proben und der LiLSX-Referenz aus der Hochdruckadsorption; $p = 5$ bar.

		N_2 -Kapazität (mmol/g)	O_2 -Kapazität (mmol/g)	N_2/O_2 -Selektivität
SiO_2/Al_2O_3	2,2	1,30	0,55	2,36
	2,3	0,84	0,41	2,05
	2,4	0,87	0,47	1,85
	2,5	0,78	0,43	1,81
$H_2O/(Na_2O+K_2O)$	15	0,87	0,48	1,81
	16	0,98	0,50	1,96
	17	1,30	0,55	2,36
$Na_2O/(Na_2O+K_2O)$	0,74	0,86	0,46	1,87
	0,75	0,92	0,47	1,96
	0,76	0,97	0,49	1,98
	0,77	1,30	0,55	2,36
Labormikrowelle		0,70	0,36	1,94
Referenz		0,90	0,46	1,96
LiLSX ^[196]		1,87	0,66	2,83

Die N_2/O_2 -Selektivitäten wurden mit Gleichung 13 (Kapitel 3.1.2) bei einem Druck von 5 bar berechnet und sind in Tabelle 18 zusammengefasst. Der erkennbare Trend ist identisch zu den Befunden aus den Hochdruckadsorptionen, was bedeutet, dass die Selektivität von LiLSX mit kleiner werdendem SiO_2/Al_2O_3 -Verhältnis, steigendem Wassergehalt und steigender Alkalinität zunimmt. Es werden Selektivitäten von 1,81 bis 2,36 erreicht, d. h., dass bei diesem Druck Stickstoff bis zu 2,4-mal mehr adsorbiert wird als Sauerstoff. Sowohl die Mikrowellenprobe als auch die Referenz zeigen unter gleichen Messbedingungen mit 1,94 bzw. 1,96 vergleichbare N_2/O_2 -Selektivitäten. Bei Betrachtung der aus Literaturdaten^[196] resultierenden N_2/O_2 -Selektivität (2,83) ist diese im direkten Vergleich zu den synthetisierten Proben höher. Die der Literatur zugehörigen Reinstoffisothermen wurden bereits in Abbildung 23 (vgl. Kapitel 3.1.2) grafisch veranschaulicht. Im Durchschnitt zeigt die Literatur eine bis zu 40 % bessere Selektivität, was auf die unterschiedlichen Aktivierungstemperaturen der jeweiligen LiLSX-Proben zurückgeführt werden kann. Die Literatur gibt eine Aktivierungstemperatur von 320 °C an, während die Proben in der vorliegenden Arbeit bei 150 °C aktiviert wurden.

Durchbruchskurven

Die Durchbruchexperimente wurden, basierend auf der Erkenntnis, dass ab einem Druck von 5 bar das Maximum der Stickstoffkapazität erreicht wird (vgl. Abbildung 23 in Kapitel 3.1.2), bei diesem Druck und Raumtemperatur durchgeführt.

Die aufgenommenen Durchbruchskurven unter Verwendung von synthetischer Luft (80 % N_2 , 20 % O_2) mit unterschiedlichen Volumenströmen sind in Abbildung 39A exemplarisch für das LiLSX, welches in der Labormikrowelle synthetisiert wurde, dargestellt. Die Durchbruchskurven der anderen Proben befinden sich im Anhang 3. Alle Kurven verlaufen z-förmig, da die Versuche unter gleichen Randbedingungen durchgeführt wurden. Des Weiteren ist ersichtlich, dass mit steigendem Volumenstrom zum einen der Durchbruch schneller erfolgt und zum anderen der Gradient des Abfalls zunimmt. Bei höheren Fließgeschwindigkeiten wird die synthetische Luft schneller durch das System geleitet, wodurch die zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätze früher belegt werden und der Durchbruch entsprechend zeitiger erfolgt. Die unterschiedlichen Abfälle und damit die Breiten der Massentransferzonen lassen sich durch den Prozess der Anlagerung erklären: Die freien Adsorptionsplätze werden bei niedrigen Fließgeschwindigkeiten in einem deutlich größeren Zonenbereich besetzt, da der Stickstoff weit durch das Adsorbensbett getragen wird bevor er auf einen Adsorptionsplatz trifft, sodass eine längere Massentransferzone resultiert.

Bei den Proben mit den variierenden Verhältnissen der molaren Zusammensetzung des Synthesegels beeinflussen die Veränderungen im $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis und der Alkalinität die Durchbruchskurven signifikant (Abbildung 39B – D). Während die Form der Durchbruchskurven bei allen Versuchen gleich ist, erfolgt der Durchbruch des Bettes mit steigendem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, sinkendem Wassergehalt und geringer Alkalinität früher, wobei die Massentransferzonen annähernd konstant bleiben. Somit lassen sich die Tendenzen aus den Adsorptionsuntersuchungen im Hoch- und Tiefdruckbereich auf die Messungen der Durchbruchskurven übertragen.

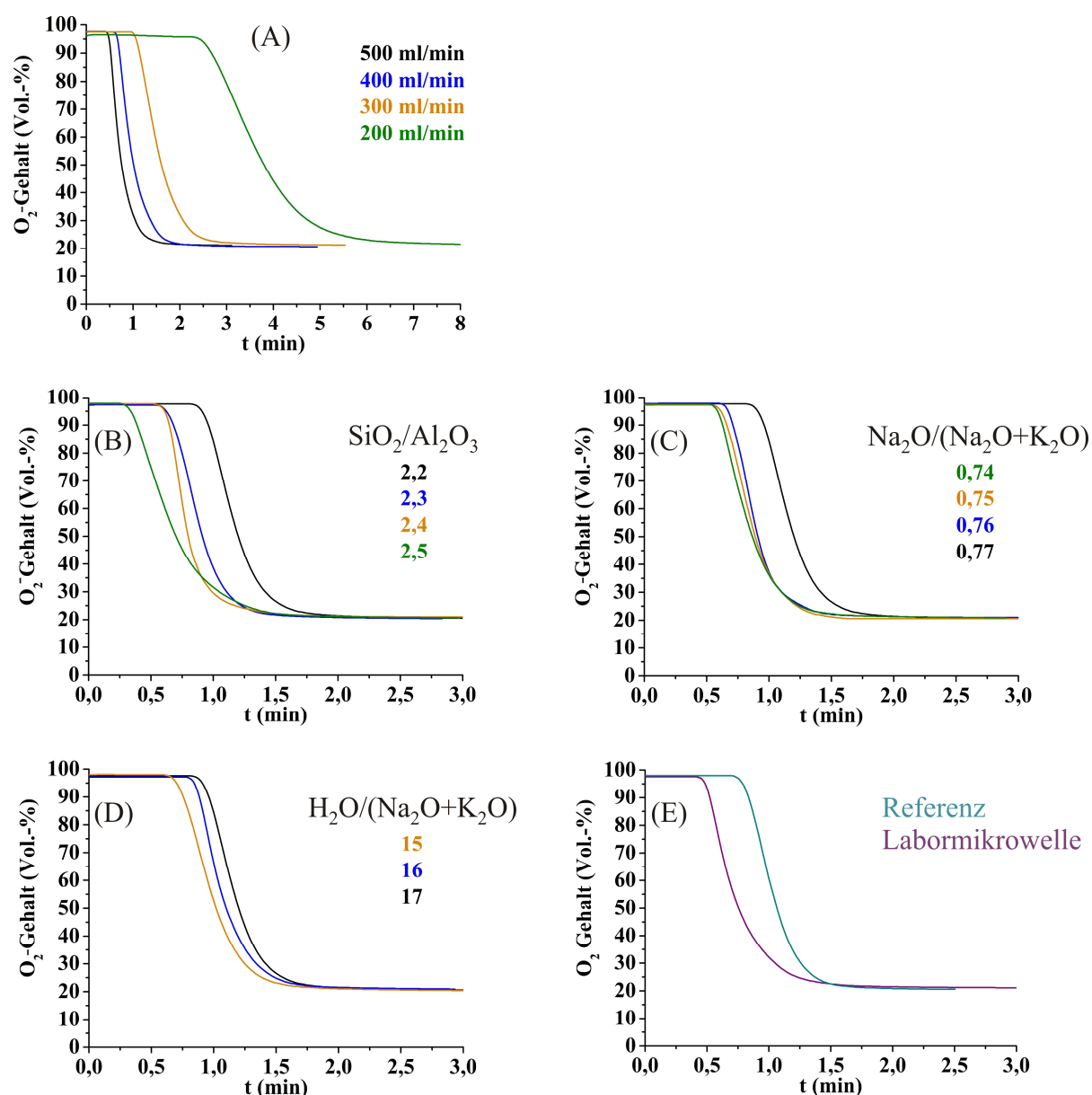


Abbildung 39: Durchbruchskurven von synthetischer Luft (A) an der Mikrowellenprobe bei verschiedenen Volumenströmen und (B – E) an LiLSX-Proben und LiLSX-Referenz mit $\dot{v} = 500$ ml/min; Messungen bei $p = 5$ bar und Raumtemperatur.

Die aus den Hochdruckadsorptionsmessungen und Durchbruchexperimenten berechneten Stickstoffkapazitäten der röntgenografisch phasenreinen LiLSX-Proben sowie der LiLSX-Referenz sind in der folgenden Tabelle gegenübergestellt. Für beide Messmethoden ist jeweils eine Zunahme der Kapazität mit sinkendem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis, steigendem Wassergehalt und steigender Alkalinität erkennbar. Weiterhin ist ersichtlich, dass die Stickstoffkapazitäten aus den Hochdruckadsorptionen kleiner sind im Vergleich zu denen aus den Durchbruchkurven. Dieser Unterschied kann auf die sehr ungleichen Aktivierungstemperaturen der beiden Messmethoden zurückgeführt werden. Während für die Hochdruckadsorption LiLSX bei 150 °C aktiviert wurde, wurde bei den Durchbruchexperimenten mit einer Aktivierungstemperatur von 400 °C gearbeitet. Einen signifikanten Einfluss auf die Stickstoffkapazität durch die unterschiedlich verwendeten Gaszusammensetzungen (Hochdruckadsorption: Reingas; Durchbruchexperiment: synthetische Luft) kann ausgeschlossen werden, da bekannt ist, dass für die Gemischisothermen die Kapazität für Stickstoff fast mit denen der reinen Komponente übereinstimmt.^[195] Die LiLSX-Referenz weist eine Stickstoffkapazität von 0,9 mmol/g bzw. 1,42 mmol/g auf und liegt damit im mittleren Bereich von denen in dieser Arbeit untersuchten Zeolithmaterialien.

Tabelle 19: Stickstoffkapazitäten der LiLSX-Proben und der LiLSX-Referenz; $p = 5$ bar.

		N ₂ -Kapazität aus der Hochdruckadsorption (mmol/g)	N ₂ -Kapazität aus der Durchbruchkurve (mmol/g)
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	2,2	1,30	2,09
	2,3	0,84	1,90
	2,4	0,87	1,86
	2,5	0,78	1,35
$\text{H}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$	15	0,87	1,74
	16	0,98	2,00
	17	1,30	2,09
$\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$	0,74	0,86	1,19
	0,75	0,92	1,30
	0,76	0,97	1,39
	0,77	1,30	2,09
Labormikrowelle		0,70	0,99
Referenz		0,90	1,42

Abschließend kann zusammengefasst werden, dass die Materialien mit einem kleinen $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis, einem hohen Wassergehalt und einer hohen Alkalinität das größte adsorptive Vermögen aufwiesen. In Analogie dazu nahmen die Stickstoffkapazitäten und die aus der Hochdruckadsorption resultierenden N_2/O_2 -Selektivitäten mit sinkendem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis, steigendem Wassergehalt und steigender Alkalinität zu. Die Ergebnisse der Mikrowellenprobe entsprachen in etwa denen der LiLSX-Referenz und gliederten sich in den mittleren Größenordnungsbereich ein.

5.2 ZSM-5 (MFI)

5.2.1 Untersuchungen zur Synthese von ZSM-5

Entsprechend der Vorschrift^[200] von *Jacobs* und *Martens* wurde die Synthese des mittelporigen Zeoliths ZSM-5 durchgeführt, wobei die oxidische Zusammensetzung des Synthesegels $52\text{Na}_2\text{O}:10\text{TPA}_2\text{O}:400\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:14400\text{H}_2\text{O}$ betrug. Das System wurde hinsichtlich der Reaktionsparameter Temperatur, Alterungszeit sowie Kristallisationszeit untersucht und charakterisiert.

Die röntgenografischen Ergebnisse der Proben, die bei verschiedenen Reaktionstemperaturen synthetisiert worden sind, zeigen in Abbildung 40 das identische und für den ZSM-5 typische Reflexmuster. Aus den rasterelektronenmikroskopischen Abbildungen sind abgerundete, quaderförmige Partikel erkennbar, deren Größe mit steigender Reaktionstemperatur zunimmt (Abbildung 40). Mittels Stickstoffphysisorptionsmessungen kann eine Abnahme der spezifischen Oberfläche der Proben mit Erhöhung der Temperatur von $393\text{ m}^2/\text{g}$ auf $359\text{ m}^2/\text{g}$ festgestellt werden.

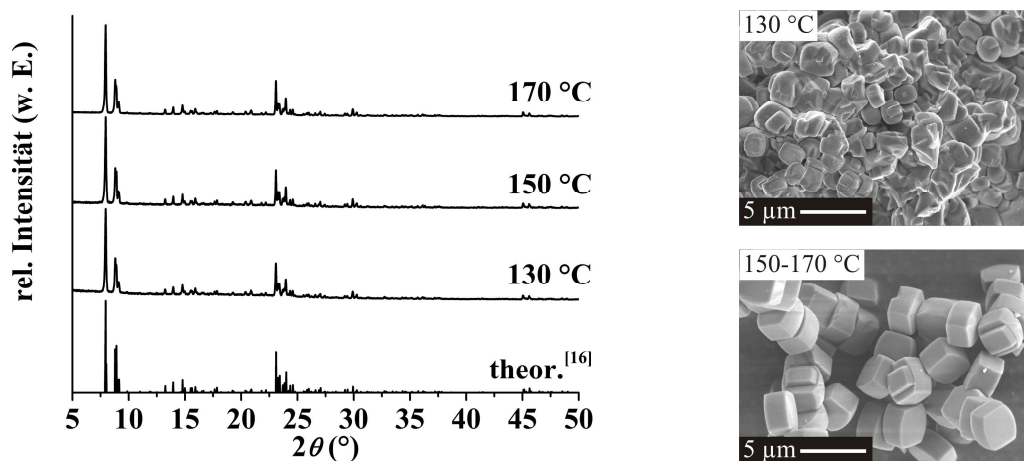


Abbildung 40: Röntgenpulverdiffraktogramme von ZSM-5 bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen (links) und REM-Abbildungen (rechts).

Die Untersuchungen bezüglich der Alterungszeit des Synthesegels zeigen keinen Einfluss auf das Reaktionsprodukt. Entsprechende Röntgenpulverdiffraktogramme sowie REM-Abbildungen sind in Anhang 4 gezeigt. Die untersuchten Proben weisen eine durchschnittliche spezifische Oberfläche von $365 \text{ m}^2/\text{g}$. Die mittlere Partikelgröße beträgt $3 \mu\text{m}$. Demgegenüber resultieren bei Verlängerung der Kristallisationszeit größere Partikel (Abbildung 41). Die Partikel zeigen nach einer Kristallisationszeit von 24 h eine Größe von $1,6 \mu\text{m}$, während diese nach fünf Tagen im Durchschnitt $4,7 \mu\text{m}$ groß sind. Des Weiteren nehmen die spezifischen Oberflächen der Proben zunächst bis zu einer Reaktionszeit von drei Tagen zu. Bei weiterer Erhöhung der Kristallisationszeit kann kein signifikanter Anstieg der spezifischen Oberfläche mehr verzeichnet werden.

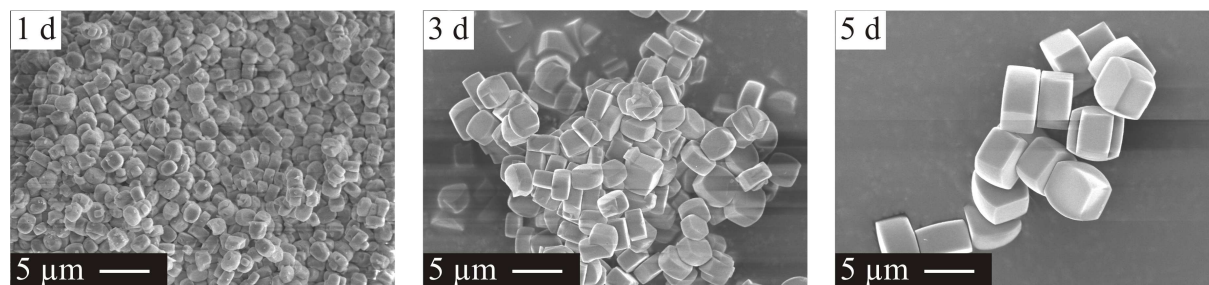


Abbildung 41: REM-Abbildungen von ZSM-5 mit unterschiedlichen Kristallisationszeiten.

In der Tabelle A4-1 in Anhang 4 sind die Ergebnisse der Stickstoffphysisorptionsmessungen sowie die mittels REM bestimmten Partikelgrößen zu allen untersuchten Proben zusammengefasst.

In diesem Abschnitt konnte gezeigt werden, dass lediglich die Reaktionstemperatur und die Kristallisationszeit Einfluss auf die Partikelgröße und die spezifische Oberfläche ausübten. Basierend auf den angeführten Ergebnissen der Rasterelektronenmikroskopie und der Stickstoffphysisorption konnte ein Kompromiss für ein Optimum der hydrothermalen Synthese von ZSM-5 im Autoklav bei $150 \text{ }^\circ\text{C}$ und einer Reaktionszeit von 3 d gefunden werden. Diese Syntheseparameter wurden für die weiteren Synthesen von ZSM-5 standardmäßig verwendet.

5.2.2 Untersuchungen zum Existenzbereich von ZSM-5

Nach der Optimierung der Syntheseparameter für ZSM-5 im vorangegangenen Kapitel werden in diesem Abschnitt die Auswirkungen auf die strukturellen und textuellen Materialeigenschaften des Zeoliths durch Variation des $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnisses, des Wasser- und Templatgehaltes sowie der Alkalinität im Synthesegel untersucht und diskutiert. Alle Synthesen wurden basierend auf der in der Literatur^[200] angegebenen oxidischen Zusammensetzung von $13\text{Na}_2\text{O}:2,5\text{TPA}_2\text{O}:100\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:3600\text{H}_2\text{O}$ des Synthesegels durchgeführt. Weiterhin wurden Ansätze zu einer templatfreien Synthese verfolgt.

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis

Die Ergebnisse der röntgenografischen Analysen der Proben mit unterschiedlichem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis sind in Abbildung 42A wiedergegeben. Aus den Diffraktogrammen geht hervor, dass in dem untersuchten Bereich stets röntgenografisch phasenreines ZSM-5 mit hoher Kristallinität gebildet wird. In Abhängigkeit vom $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis unterscheiden sich die Partikel signifikant in ihrem Habitus sowie in ihrer Oberflächenbeschaffenheit, was durch die dargestellten REM-Abbildungen verdeutlicht ist (Abbildung 42B – F). Während bei kleinen $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnissen (~ 50) die Partikel annähernd kugelförmig und die Oberflächen sehr rau sind, kristallisiert das Material bei mittleren $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnissen ($\sim 100 - 200$) in ellipsoider Form. Die Proben mit einem großen $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis (> 300) zeigen hingegen quaderähnliche Formen mit glatten Oberflächen.

Aus Tabelle 20 ist ersichtlich, dass alle Proben annähernd gleiche spezifische Oberflächen aufweisen und die Partikel in der Größenordnung um $3\text{ }\mu\text{m}$ liegen. Auf die detaillierte Betrachtung zum adsorptiven Verhalten der Proben mit unterschiedlichem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis wird in Kapitel 5.2.3 näher eingegangen. Die mithilfe der Elementaranalyse bestimmten $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnisse der synthetisierten Zeolithe stimmen sehr gut mit denen des Synthesegels überein.

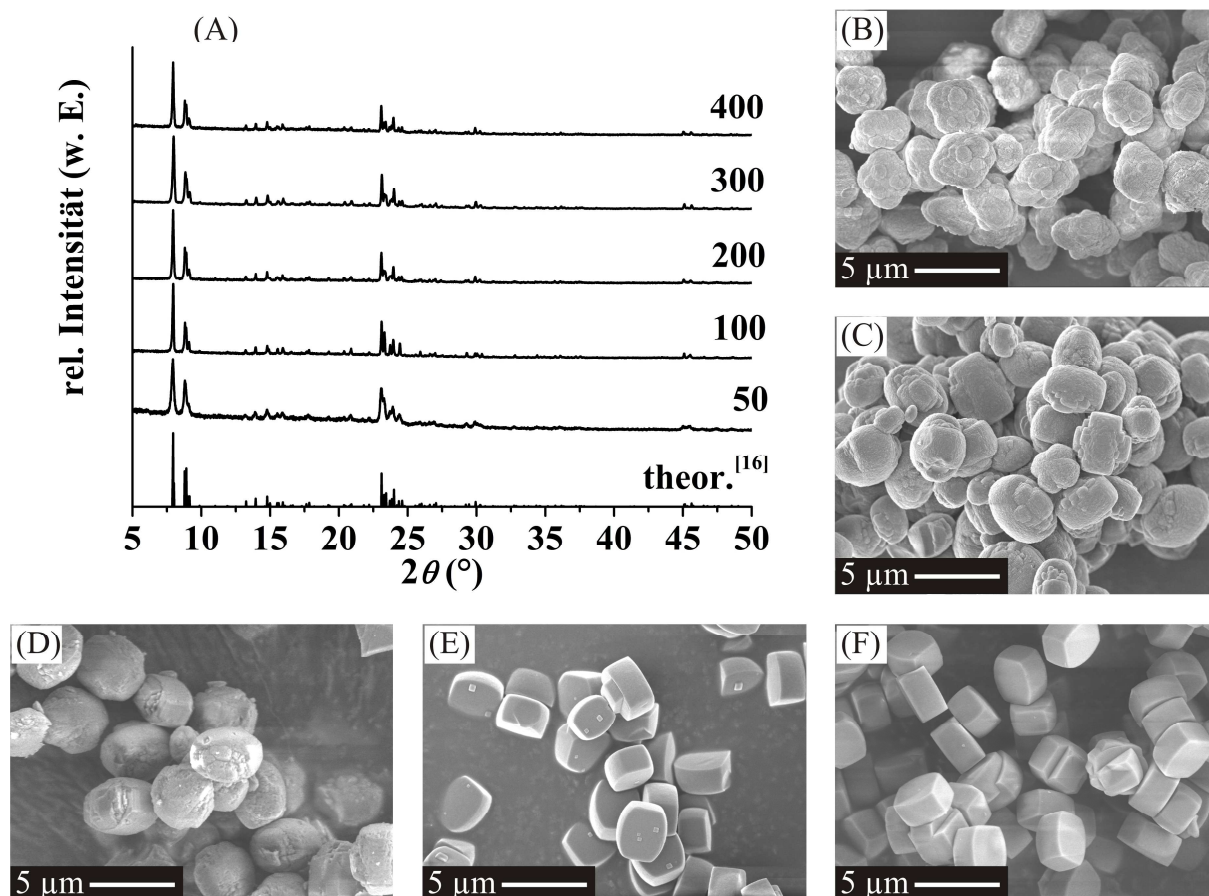


Abbildung 42: (A) Röntgenpulverdiffraktogramme von ZSM-5 mit unterschiedlichem SiO₂/Al₂O₃-Verhältnis; REM-Abbildungen der Proben mit einem SiO₂/Al₂O₃-Verhältnis von (B) 50, (C) 100, (D) 200, (E) 300 und (F) 400.

Tabelle 20: Ergebnisse der Stickstoffadsorption, REM und Elementaranalyse von ZSM-5 mit unterschiedlichem SiO₂/Al₂O₃-Verhältnis.

SiO ₂ /Al ₂ O ₃ [Gel]	S_{SP-BET} (m ² /g)	d_{part} (µm)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ [Zeolith]
50	349	3,1	53
100	366	3,1	97
200	364	3,2	190
300	377	2,8	288
400	377	2,9	384

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass ZSM-5 in einem großen SiO₂/Al₂O₃-Bereich phasenrein synthetisierbar war und die Produkte ähnliche spezifische Oberflächen und Partikelgrößen aufwiesen. In Abhängigkeit vom SiO₂/Al₂O₃-Verhältnis wurden unterschiedliche Partikelformen erhalten.

$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ -, $\text{TPA}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ - und $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ -Verhältnis

Die Untersuchungen zu diesen variierbaren Parametern im Synthesegel wurden an zwei verschiedene ZSM-5-Reihen durchgeführt, die sich in ihrem jeweiligen $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis stark voneinander unterscheiden. Im Folgenden sind die Ergebnisse der Versuchsreihe mit einem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 100 dargestellt, während die der zweiten Versuchsreihe mit einem Verhältnis von 400 im Anhang 5 zusammengefasst sind.

Anhand der in Abbildung 43 und A5-1 (Anhang 5) gezeigten Röntgenpulverdiffraktogramme ist ersichtlich, dass aus allen Proben mit unterschiedlichem $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ -Verhältnis im Synthesegel röntgenografisch phasenreine und gut kristalline Materialien erhalten werden. Ein kleineres $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ -Verhältnis als 36 konnte für diese Versuchsreihe nicht realisiert werden, da kein homogenes Synthesegel erhalten wurde.

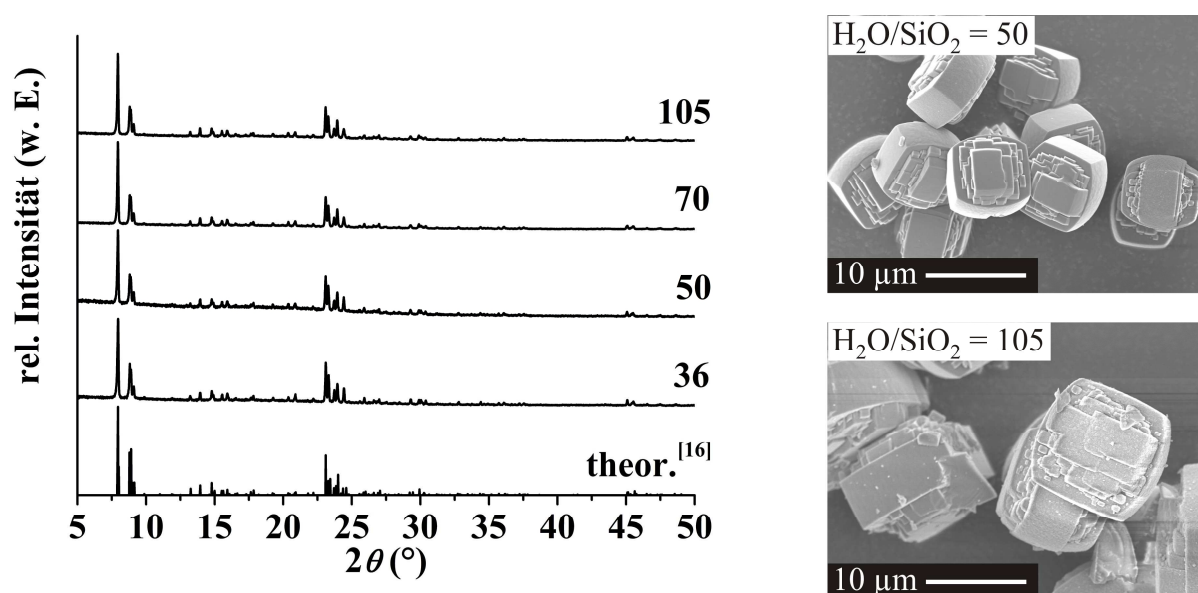


Abbildung 43: Röntgenpulverdiffraktogramme von ZSM-5 mit unterschiedlichem $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ -Verhältnis (links) und REM-Abbildungen ausgewählter Proben (rechts).

In Abhängigkeit des Wassergehaltes ist ein Einfluss auf die Partikelgröße deutlich erkennbar. So nimmt mit steigender Verdünnung des Synthesegels die Größe der resultierenden Partikel im ZSM-5 zu (Abbildung 43, Tabelle 21), was auf die abnehmende Alkalinität des Synthesegels zurückgeführt werden kann. Die verringerte Alkalinität führt dazu, dass während der Kristallisationsphase weniger reaktive Silizium- und Aluminiumkeime in der Reaktionslösung zur Verfügung stehen. Dadurch nimmt die Sättigung der Reaktionslösung mit Kristallkeimen ab, was zu einem Partikelwachstum führt. Gegensätzlich dazu verhalten sich die SiO_2 -reicheren Proben (Tabelle A5-1 in Anhang 5). Hier wird eine Abnahme der

Partikelgröße mit steigendem Wassergehalt beobachtet. Die abnehmende Alkalinität des Synthesegels mit zunehmender Wassermenge wird in diesem Fall durch die von Natur aus stark alkalische Kristallstruktur (im Gegensatz zu den SiO_2 -ärmeren Materialien) kompensiert, wodurch eine stetige Sättigung der Reaktionslösung mit reaktiven Kristallkeimen erfolgt. Jedoch liegen diese Keime mit steigendem Wassergehalt isolierter in der Reaktionslösung vor, sodass absolut betrachtet weniger Keime für das Kristallwachstum vorhanden sind.^[178]

Einen Einfluss der unterschiedlichen Wassergehalte in den Synthesegelen auf die Stickstoffadsorptionskapazität konnte nicht beobachtet werden (Tabelle 21). Demgegenüber nimmt die Stickstoffadsorptionskapazität der Proben mit einem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 400 ab. Dies geht auf das Vorhandensein von amorphen Anteilen zurück, welche in REM-Abbildungen ersichtlich sind (Anhang 5).

Tabelle 21: Ergebnisse der Stickstoffadsorption und REM von ZSM-5 mit unterschiedlichem $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ -Verhältnis.

$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	$S_{SP-BET} (\text{m}^2/\text{g})$	$V_{mikro} (\text{cm}^3/\text{g})$	$V_{total} (\text{cm}^3/\text{g})$	$d_{Part} (\mu\text{m})$
36	366	0,18	0,21	3,1
50	369	0,18	0,20	7,7
70	369	0,18	0,20	9,2
105	370	0,18	0,20	12,3

Bei den Ansätzen mit variierenden Templatgehalten in den Synthesegelen zeigen beide Versuchsreihen identische Ergebnisse. Aus den röntgenografischen Untersuchungen geht hervor, dass ZSM-5 im gesamten untersuchten Bereich phasenrein kristallisiert (Abbildung 44, Abbildung A5-2 in Anhang 5). Allerdings weisen die Proben bei einem sehr kleinen $\text{TPA}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ -Verhältnis ($\text{TPA}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,005$) ein erhöhtes Signal-Rausch-Verhältnis auf, was auf die Anwesenheit von amorphen Anteilen hindeutet. Dies konnte durch rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen belegt werden (Abbildung 44 und A5-2). Ab einem $\text{TPA}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ -Verhältnis von 0,025 sind in den REM-Abbildungen keine amorphen Anteile erkennbar, sodass dieser Wert für eine vollständige Kristallisation notwendig scheint.

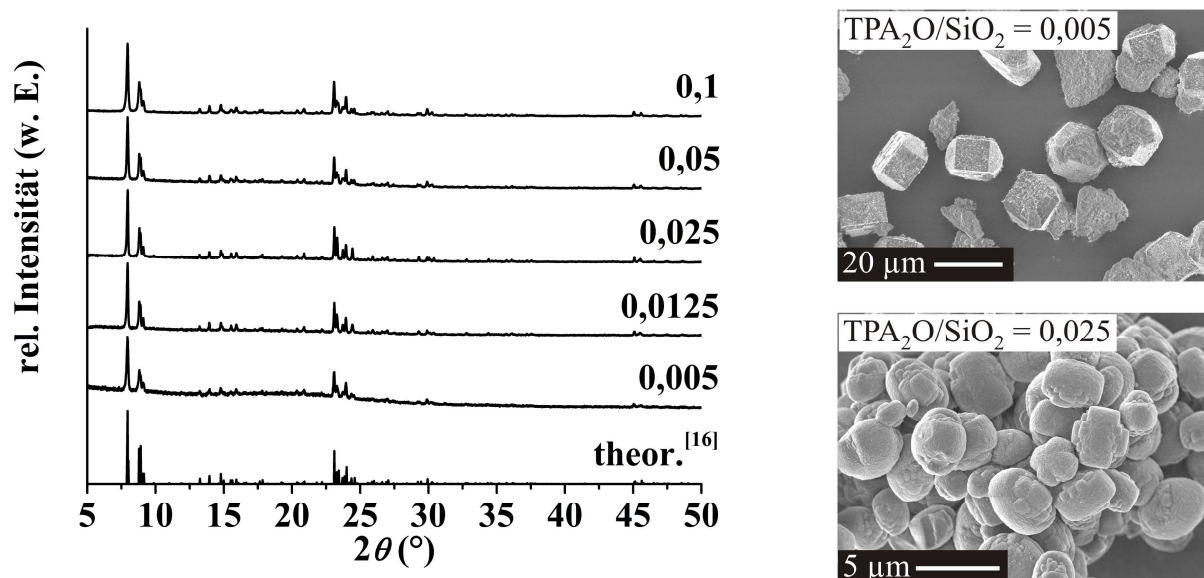


Abbildung 44: Röntgenpulverdiffraktogramme von ZSM-5 mit unterschiedlichem $\text{TPA}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ -Verhältnis (links) und REM-Abbildungen ausgewählter Proben (rechts).

Bis zu einem Wert von $\text{TPA}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,025$ weisen die Proben große Partikel ($> 11 \mu\text{m}$) und aufgrund der amorphen Anteile geringe spezifische Oberflächen auf. Oberhalb von 0,025 zeigen die rein kristallinen Materialien die typischen Partikelgrößen (ca. $3 \mu\text{m}$) und Oberflächen von ca. $370 \text{ m}^2/\text{g}$ (Tabelle 22 und A5-2).

Tabelle 22: Ergebnisse der Stickstoffadsorption und REM von ZSM-5 mit unterschiedlichem $\text{TPA}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ -Verhältnis.

$\text{TPA}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	$S_{\text{SP-BET}} (\text{m}^2/\text{g})$	$V_{\text{mikro}} (\text{cm}^3/\text{g})$	$V_{\text{total}} (\text{cm}^3/\text{g})$	$d_{\text{Part}} (\mu\text{m})$
0,005	173	0,08	0,14	15,5
0,0125	316	0,16	0,18	11,1
0,025	366	0,18	0,21	3,1
0,05	386	0,19	0,22	3,2
0,1	357	0,18	0,23	2,3

In der folgenden Abbildung sowie Tabelle (bzw. Anhang A5-3) sind die Ergebnisse der röntgenografischen, rasterelektronenmikroskopischen und stickstoffadsorptiven Charakterisierung der Proben mit unterschiedlichem $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ -Verhältnis dargestellt. Bei beiden Versuchsreihen werden röntgenografisch phasenreine Materialien mit hoher Kristallinität und annähernd vergleichbaren spezifischen Oberflächen erhalten.

Die Partikelgröße nimmt bei den Proben mit einem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 100 mit steigendem Natriumgehalt ab, was mit der Alkalinität des Synthesegels erklärbar ist. Dadurch, dass sich mit zunehmender Alkalinität der Anteil an reaktiven Kristallisationskeimen in der

flüssigen Phase erhöht, stehen mehr Keime für die Kristallisation zur Verfügung, was sich in einer abnehmenden Partikelgröße zeigt. Im Gegensatz dazu wird bei den SiO_2 -reichen Proben ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 400$) ein Partikelwachstum mit steigendem Natriumgehalt beobachtet. Aufgrund der zunehmenden Alkalinität des Synthesegels sowie der von Natur aus stark alkalischen Kristallstruktur werden sehr viele reaktive Kristallkeime gebildet, wodurch die Dichte dieser im Synthesegel zunimmt und demzufolge zum Partikelwachstum führt.

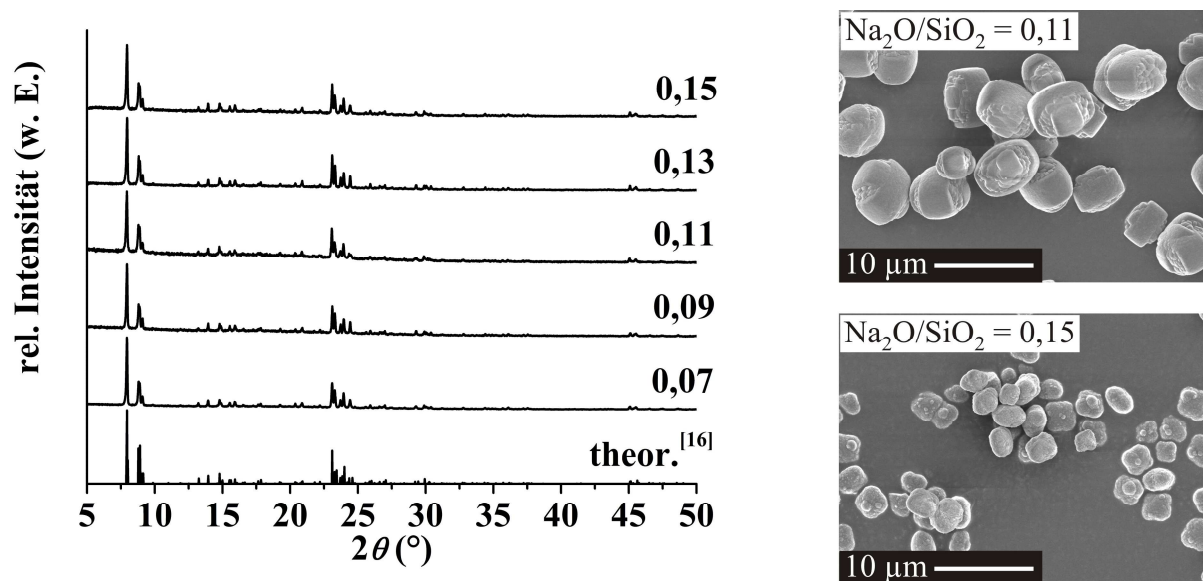


Abbildung 45: Röntgenpulverdiffraktogramme von ZSM-5 mit unterschiedlichem $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ -Verhältnis (links) und REM-Abbildungen ausgewählter Proben (rechts).

Tabelle 23: Ergebnisse der Stickstoffadsorption und REM von ZSM-5 mit unterschiedlichem $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ -Verhältnis.

$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	$S_{\text{SP-BET}}$ (m^2/g)	V_{mikro} (cm^3/g)	V_{total} (cm^3/g)	d_{Part} (μm)
0,07	357	0,18	0,19	8,5
0,09	397	0,19	0,24	6,9
0,11	392	0,19	0,23	4,6
0,13	366	0,18	0,21	3,1
0,15	381	0,19	0,22	2,3

Entsprechend der aufgeführten Ergebnisse zu den untersuchten Verhältnissen im Synthesegel kann resümierend festgestellt werden, dass der Zeolith ZSM-5 einen großen Existenzbereich besitzt. Alle Produkte waren röntgenografisch phasenrein, gut kristallin und zeigten annähernd gleiche spezifische Oberflächen. Die resultierenden Partikelgrößen wurden entscheidend durch die Wasser- und Natriumgehalte im Synthesegel beeinflusst, was auf die Alkalinität zurückzuführen war. Das Templatverhältnis übte keinen signifikanten Einfluss auf

die Reaktionsprodukte aus, jedoch war festzuhalten, dass für die vollständige Kristallisation von ZSM-5 eine Mindesttemplatmenge notwendig war. Eine optimale Synthesegelzusammensetzung hinsichtlich der Materialeigenschaften konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht gefunden werden und stellt eher ein Kompromiss zwischen Partikelgröße und spezifischer Oberfläche dar. In Bezug darauf zeigten die Proben mit einem $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ -Verhältnis von 36, einem Templatgehalt von 0,025 und einem Natriumgehalt von 0,11 – 0,15 die besten Ergebnisse, was mit der Literatur einhergeht.^[42,44,205]

Templatfreie Synthese

Aufgrund dessen, dass das strukturdirektierende Templat der kostenintensivste Faktor bei der ZSM-5-Synthese ist, wurden im Rahmen dieser Arbeit Versuche zu einer templatfreien Synthese durchgeführt. Dabei wurde die Vorschrift von *Kim et al.*^[44] verwendet.

Das Ergebnis der röntgenografischen Charakterisierung ist in Abbildung 46 zu sehen. Neben den bekannten Reflexen des ZSM-5 sind zusätzliche Reflexe erkennbar, die der kristallinen Phase von Mordenit (MOR) zugeordnet werden können. Umfangreiche Experimente mit Variation des Natrium- bzw. Wassergehalts im Synthesegel oder längeren Kristallisationszeiten führten ebenfalls zu röntgenografisch nicht phasenreinen Produkten.

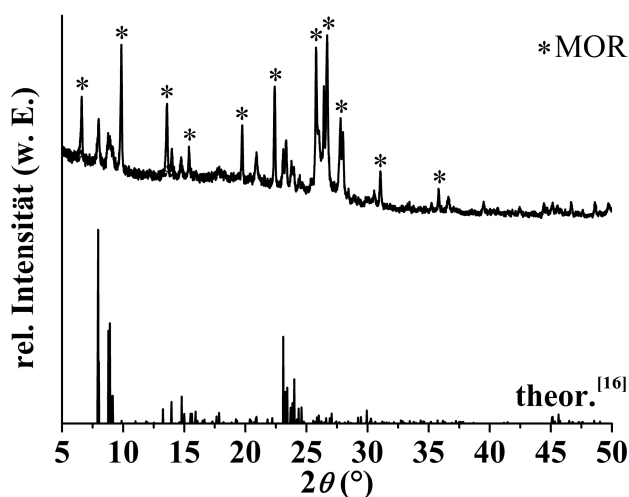


Abbildung 46: Röntgenpulverdiffraktogramm von ZSM-5 (templatfreie Synthese).

5.2.3 Charakterisierung von ZSM-5

Die Charakterisierung der synthetisierten ZSM-5-Materialien hinsichtlich ihrer textuellen, strukturellen und aciden Eigenschaften erfolgte mithilfe verschiedener festkörperanalytischer Untersuchungsmethoden. Als Referenz diente ein kommerziell erhältlicher ZSM-5 der Firma Zeochem AG, dessen röntgenografische und adsorptive Charakterisierung grafisch im Anhang 6 zusammengefasst ist.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Synthesevorschriften von ZSM-5 verfolgt, deren erreichbare Partikelgrößen im Mikro- und Nanometerbereich liegen. Weiterhin wurden diese Vorschriften neben dem standardmäßig eingesetzten Autoklav auch in der Labormikrowelle durchgeführt.

Röntgenpulverdiffraktometrie, Rasterelektronenmikroskopie

Die aufgenommenen Röntgenpulverdiffraktogramme weisen die für den ZSM-5 spezifischen Reflexgruppen im 2θ -Bereich von $7 - 9^\circ$, $23 - 25^\circ$ und $45 - 46^\circ$ auf (Abbildung 47).^[16] Außerdem ist erkennbar, dass die Proben aus der Labormikrowelle, trotz der wesentlich kürzeren Kristallisationszeiten (maximal 5 h) gegenüber den Proben aus dem Stahlautoklav (mindestens 24 h), ebenfalls sehr gute Kristallinitäten zeigen.

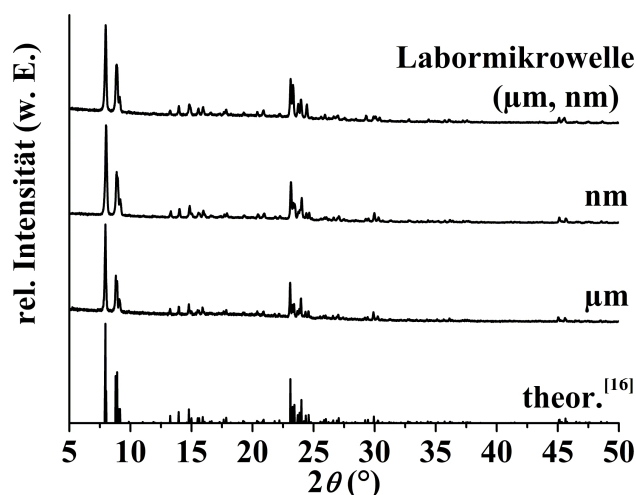


Abbildung 47: Röntgenpulverdiffraktogramme von μm -ZSM-5 und nm-ZSM-5 mit einem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 400$ synthetisiert im Autoklav und in der Labormikrowelle; Synthesegel μm -ZSM-5: $52\text{Na}_2\text{O}:10\text{TPA}_2\text{O}:400\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:14400\text{H}_2\text{O}$, Synthesegel nm-ZSM-5: $72\text{TPA}_2\text{O}:400\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:9600\text{H}_2\text{O}$.

Aus rasterelektronenmikroskopischen Abbildungen geht hervor, dass sowohl die Proben aus dem Autoklav als auch die Proben aus der Labormikrowelle bei derselben molaren Synthesegelzusammensetzung gleiche Partikelmorphologien mit einheitlichen Größen aufweisen (Abbildung 48). Für Proben mit unterschiedlichem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis werden Veränderungen in den Partikelformen und -oberflächen beobachtet. Der Einfluss auf die Morphologie in Abhängigkeit vom $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis wurde bereits in Kapitel 5.2.2 diskutiert. Es zeigt sich, dass bei aluminiumreichen ZSM-5 raue, kugelförmige Partikel und bei aluminiumarmen ZSM-5 glatte, quaderförmige Partikel erhalten werden (vgl. Abbildung 42).

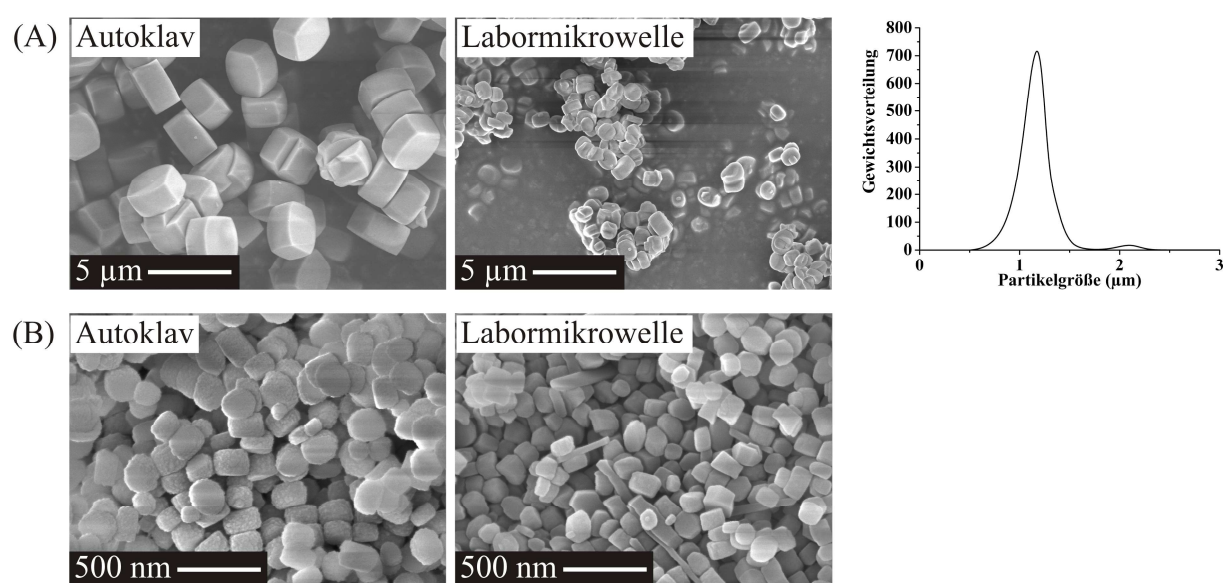


Abbildung 48: REM-Abbildungen (links, mittig) von (A) μm -ZSM-5 und (B) nm -ZSM-5 mit einem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 400$ synthetisiert im Autoklav und in der Labormikrowelle und Partikelgrößenverteilung (rechts) von μm -ZSM-5 (Labormikrowelle); Synthesegel μm -ZSM-5: $52\text{Na}_2\text{O}:10\text{TPA}_2\text{O}:400\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:14400\text{H}_2\text{O}$, Synthesegel nm -ZSM-5: $72\text{TPA}_2\text{O}:400\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:9600\text{H}_2\text{O}$.

Bedingt durch die kurzen Reaktionszeiten in der Labormikrowelle resultieren für beide Vorschriften kleinere Partikel im Vergleich zu den Proben aus dem Autoklav (Tabelle 24).

Tabelle 24: Mittels REM bestimmte Partikelgrößen von ZSM-5.

	μm -ZSM-5		nm -ZSM-5	
	Autoklav	Labormikrowelle	Autoklav	Labormikrowelle
d_{part}	2,9 μm	1,1 μm	205 nm	136 nm

Stickstoff- und Wasserdampfphysisorption

Die porösen Eigenschaften von ZSM-5 wurden mithilfe der Stickstoffphysisorption ermittelt. Dabei zeigt sich, dass in Abhängigkeit vom $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis unterschiedliche Isothermenverläufe erhalten werden, welche in Abbildung 49 dargestellt sind. Alle Adsorptionsisothermen sind durch einen steilen Anstieg der physisorbierten Stickstoffmenge bei sehr niedrigen Relativdrücken, was auf das Füllen der Mikroporen zurückzuführen ist, und einem anschließenden Plateaubereich gekennzeichnet. Entsprechend der IUPAC sind diese Isothermen als Typ I-Isothermen zu klassifizieren, welche typisch für rein mikroporöse Materialien sind. Ab einem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 200 zeigen die Adsorptionsisothermen einen vom Typ I abweichenden Kurvenverlauf in Form einer weiteren Stufe in einem Relativdruckbereich von $p/p_0 = 0,1 - 0,3$, deren Anstieg mit sinkendem Aluminiumgehalt zunimmt. Dieses für mikroporöse Materialien ungewöhnliche Phänomen ist typisch für extrem aluminiumarme oder aluminiumfreie Proben. Die zusätzliche Adsorption von Stickstoffmolekülen basiert auf der Phasenumwandlung des ZSM-5 von der monoklinen in die orthorhombische Phase, wobei sich die Poren der geradlinigen Kanäle von einer kreisrunden zu einer ovalen Form ändern^[206,207] Dieses spezielle Verhalten drückt sich in der auftretenden H_1 -Hysterese im erwähnten Relativdruckbereich aus. Die Ausbildung einer zweiten Hysterese zwischen Adsorptions- und Desorptionsisotherme ab einem Relativdruck $p/p_0 = 0,4$ wird durch das interpartikuläre Volumen in der zeolithischen Struktur verursacht und entspricht dem Hysteresetyp H_4 .^[206,208]

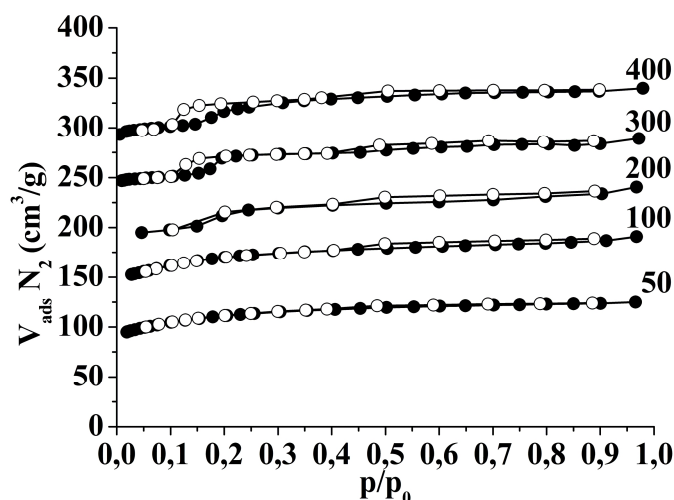


Abbildung 49: Stickstoffphysisorptionsisothermen von μm -ZSM-5 mit unterschiedlichem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis; volles Symbol = Adsorption, leeres Symbol = Desorption, Offset = $50 \text{ cm}^3/\text{g}$, $\vartheta_{\text{N}_2} = -196 \text{ }^\circ\text{C}$.

In der folgenden Tabelle sind die anhand der Stickstoffphysisorptionsisothermen ermittelten Kenngrößen der textuellen Charakterisierung zusammengestellt. Für μm -ZSM-5 wird durchschnittlich eine spezifische Oberfläche von ca. $370 \text{ m}^2/\text{g}$ sowie ein Mikroporenvolumen von $0,18 \text{ cm}^3/\text{g}$ erhalten, was sehr gut mit der Referenz korreliert. Die nanoskaligen Proben weisen aufgrund ihrer kleineren Partikel etwas höhere spezifische Oberflächen ($\sim 380 \text{ m}^2/\text{g}$) auf.

Tabelle 25: Kenngrößen der Stickstoffadsorptionsmessungen von ZSM-5.

	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$S_{\text{SP-BET}} (\text{m}^2/\text{g})$	$V_{\text{mikro}} (\text{cm}^3/\text{g})$	$V_{\text{total}} (\text{cm}^3/\text{g})$
μm	50	349	0,17	0,19
	100	366	0,18	0,21
	200	364	0,17	0,22
	300	377	0,17	0,20
	400	377	0,18	0,22
	400 (Labormikrowelle)	362	0,17	0,23
	Referenz (100)	372	0,18	0,23
nm	400 (Autoklav)	383	0,19	0,24
	400 (Labormikrowelle)	384	0,19	0,25

Bei der aufgenommenen Wasserdampfisotherme in Abbildung 50 zeigt sich im Vergleich zu der Stickstoffisotherme, dass der Zeolith ZSM-5 über den gesamten Relativdruckbereich eine größere Adsorptionskapazität für Stickstoff aufweist.

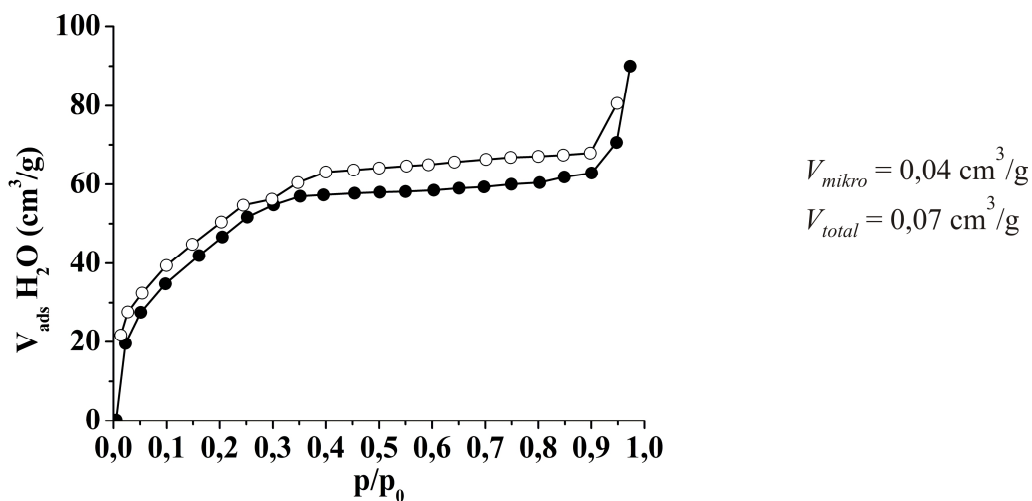


Abbildung 50: Wasserdampfphysisorptionsisotherme von μm -ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$); $\vartheta_{\text{H}_2\text{O}} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Die Ursache hierfür liegt in der tubularen Geometrie und der Größe der intrakristallinen Poren. Aufgrund dieser Begrenzung wird eine weitreichende Durchdringung der Poren durch die dreidimensionalen Wassermoleküle, die untereinander Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden, erschwert, wodurch das adsorptive Vermögen abnimmt.^[183] Die geringe Affinität zu Wasser spiegelt sich auch in dem berechneten Mikroporenfüllungsgrad von 22 % wider, der gleichzeitig die geringe Hydrophilie des Zeoliths charakterisiert. Die Form der erhaltenen Wasserdampfisotherme entspricht einer Typ I-Isotherme analog zur Isotherme aus der Stickstoffadsorption. Weiterhin zeigt sich, dass die Equilibrierungszeiten bei der Messung zu kurz waren, sodass an den jeweiligen Messpunkten das Gleichgewicht noch nicht erreicht war.

TPAD

Die Charakterisierung der aciden Eigenschaften von ZSM-5 mit unterschiedlichem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis erfolgte mittels temperaturprogrammierter Ammoniakdesorption (TPAD). Die erhaltenen TPAD-Profile sind in Abbildung 51 dargestellt und zeigen jeweils zwei deutlich ausgeprägte Peakmaxima. Der erste Desorptionspeak, der bis zu einer Temperatur von 350 °C erscheint, wird als Niedrigtemperaturpeak bezeichnet und steht für die schwach aciden Zentren. Oberhalb von 350 °C wird der sogenannte Hochtemperaturpeak erhalten, welcher die stark aciden Zentren repräsentiert.^[209,210]

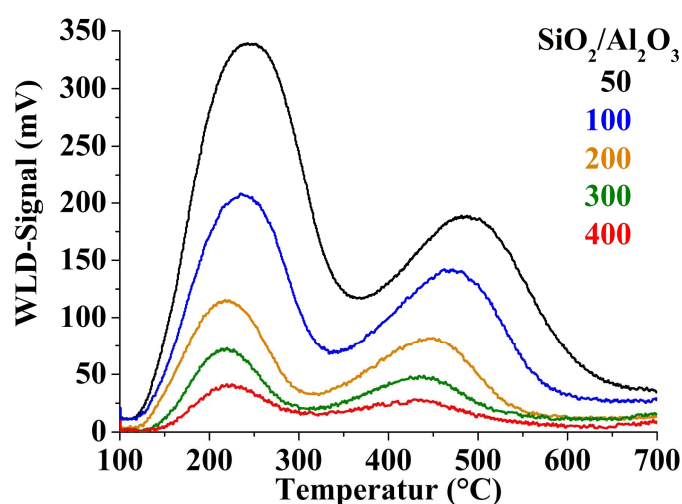


Abbildung 51: TPAD-Profile von μm -ZSM-5 mit unterschiedlichem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis.

Mit zunehmendem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis nehmen die Intensitäten beider Desorptionspeaks ab, was auf die Abnahme der Anzahl an Aluminiumatomen im Gitter und dementsprechend an Brønsted-sauren Zentren zurückzuführen ist. Durch die Abnahme der Peakintensitäten

nehmen auch gleichzeitig die Flächen unterhalb der TPAD-Kurven ab, die ein Maß für die Dichte der Säurezentren darstellen. Entsprechend der TPAD-Profile besitzt die Probe mit dem geringsten $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis die größte Anzahl an sowohl schwach als auch stark aciden Zentren und weist daher die höchste Ammoniakadsorptionskapazität auf. Des Weiteren ist aus der Abbildung erkennbar, dass die Lagen der Peakmaxima mit steigendem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis zu geringeren Desorptionstemperaturen verschoben sind. Dies bedeutet, dass die relative Stärke der Säurezentren abnimmt aufgrund der zunehmenden Isolation der Aluminiumatome und dem damit verbundenen geringeren Einfluss der Aluminiumatome auf die verbrückten Hydroxylgruppen und die Protonenbeweglichkeiten.^[209] Das Verhältnis der Flächeninhalte von schwach zu stark sauren Zentren nimmt mit steigendem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt zu, sodass die Probe mit dem größten $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis den stärksten Brønsted-sauren Charakter aufweist.

Die Gesamtaciditäten der ZSM-5-Proben wurden anhand der TPAD-Kurven ermittelt und nehmen mit steigendem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt ab (Tabelle 26). Dieser Abfall erfolgt nicht linear, da die Abnahme der Gesamtacidität bei kleinen $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnissen zunächst sehr rasch und bei hohen Verhältnissen allmählich erfolgt. Außerdem ist aus der Tabelle ersichtlich, dass im Vergleich der beiden Materialien mit gleichem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis aber unterschiedlicher Partikelgröße die Gesamtacidität identisch ist. Resümierend kann festgehalten werden, dass die Gesamtacidität von ZSM-5 stark vom $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis abhängt, aber unabhängig von der Partikelgröße ist.

Tabelle 26: Gesamtaciditäten von ZSM-5 mit unterschiedlichem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis.

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\mu\text{m-ZSM-5}$					nm-ZSM-5
	50	100	200	300	400	400
Gesamtacidität (mmol NH_3/g)	0,91	0,54	0,25	0,18	0,13	0,13

Infrarotspektroskopie

Infrarotspektroskopische Untersuchungen wurden für die Identifizierung der vorhandenen Struktureinheiten im Zeolith herangezogen. Das DRIFT-Spektrum weist das für zeolithische Materialien typische Bandenmuster auf (Abbildung 52).^[18,211] Die charakteristischen Banden, die durch die Schwingungen der Silizium- und Aluminiumtetraeder hervorgerufen werden, sind im Bereich von 1300 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} zu finden, wobei die Absorptionsbanden bis 950 cm^{-1} den asymmetrischen Tetraederschwingungen entsprechen. Weiterhin kann zwischen

internen, strukturunabhängigen und externen, strukturabhängigen Tetraederschwingungen unterschieden werden. Zu den internen Tetraederschwingungen gehören die Banden bei 1066 cm^{-1} , 494 cm^{-1} und 445 cm^{-1} , während die externen Tetraederschwingungen um 1218 cm^{-1} , 806 cm^{-1} und 603 cm^{-1} liegen. Die externen und somit zeolithspezifischen Schwingungsbanden resultieren aus den fünfgliedrigen Doppelringen der Pentasilstruktur.^[211] Im IR-Spektrum ist weiterhin eine breite Bande im Wellenzahlenbereich von $3750 - 3000\text{ cm}^{-1}$ sichtbar, die den Streckschwingungen der Hydroxylgruppen in der MFI-Struktur zugeordnet werden kann. Dabei handelt es sich um terminale und geminale Silanolgruppen (SiOH , $\sim 3735\text{ cm}^{-1}$), OH-Gruppen an Extragitteraluminium (AlOH , $\sim 3670\text{ cm}^{-1}$), acide Brücken-OH-Gruppen (SiOHAl , $\sim 3610\text{ cm}^{-1}$) sowie anhaftendes Wasser, dessen Maximum bei 3407 cm^{-1} liegt.^[212-214] Die breite Bandenform ist auf Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wassermolekülen und den Hydroxylgruppen zurückzuführen. Zwischen 2001 cm^{-1} und 1376 cm^{-1} sind die zugehörigen Deformationsschwingungen der Hydroxylgruppen lokalisiert, wobei die Bande bei 1622 cm^{-1} der des Wassers entspricht.

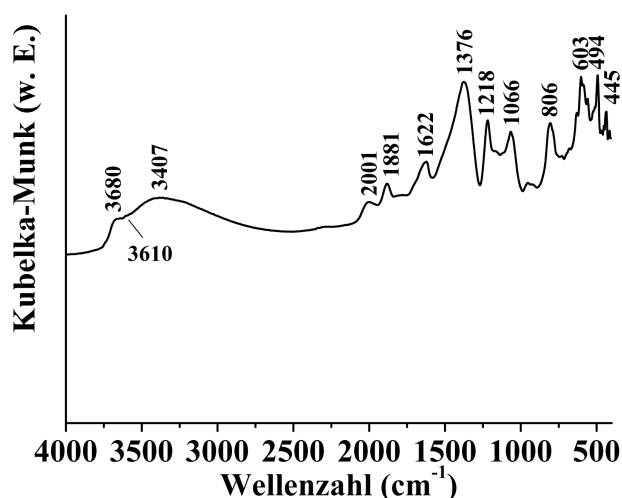


Abbildung 52: DRIFT-Spektrum von ZSM-5 (Probe nicht aktiviert).

Thermische Analyse

Zur Untersuchung der thermischen Stabilität von ZSM-5 wurden TG/DTA-Messungen unter Luftatmosphäre in einem Temperaturbereich von $25 - 1000\text{ °C}$ durchgeführt. Die Ergebnisse der thermischen Analyse sind in Abbildung 53 dargestellt. Die TG-Kurve weist einen flachen Kurvenverlauf auf und zeigt einen Masseverlust bei niedrigen Temperaturen. Bis zu einer Temperatur von 200 °C beträgt der thermische Abbau $2,5\%$ und kann mit dem Entfernen von adsorbiertem Wasser aus den Kanälen der Zeolithstruktur erklärt werden. Die resultierende DTG-Kurve bestätigt den einstufigen Abbau und zeigt ein Minimum bei 45 °C . Der

Kurvenverlauf der DTA zeigt neben einem sehr kleinen endothermen Peak bei ca. 50 °C, der der Desorption von zeolithischem Wasser entspricht, keine weiteren Extrema. Dies lässt darauf schließen, dass in dem untersuchten Temperaturbereich keine Phasenumwandlungen auftreten und der Zeolith bis 1000 °C stabil scheint.

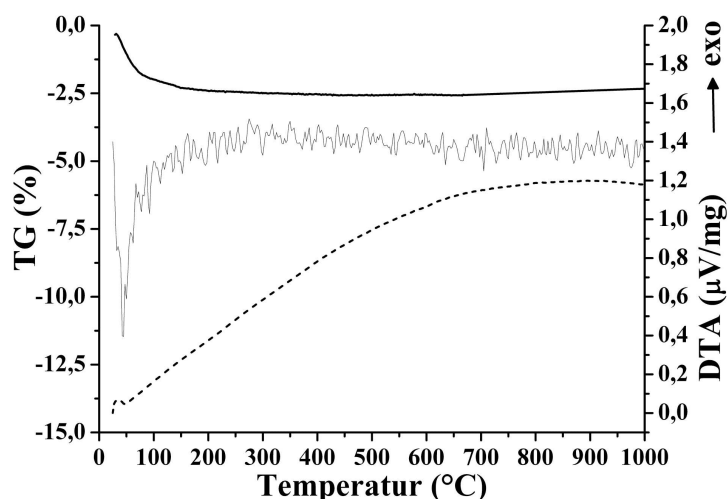


Abbildung 53: TG/DTG/DTA Kurven von ZSM-5; dicke Linie = TG, dünne Linie = DTG, gestrichelte Linie = DTA.

5.2.4 Charakterisierung der katalytischen Eigenschaften von ZSM-5

Die katalytische Wirksamkeit der röntgenografisch phasenreinen ZSM-5-Proben wurde im MTO-Prozess untersucht. Dabei wurden Materialien mit unterschiedlichen molaren Zusammensetzungen und Partikelgrößen sowie die in der Labormikrowelle synthetisierten Verbindungen als Katalysatoren eingesetzt. Für die Beurteilung und Einschätzung der katalytischen Aktivitäten und Selektivitäten der synthetisierten ZSM-5-Proben diente zum Vergleich eine Referenz von Zeochem AG ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$), welche unter gleichen Messbedingungen untersucht wurde. Im Anhang 7 befinden sich die im Folgenden nicht dargestellten Umsatzkurven sowie die in Tabellen zusammengefassten Produktselektivitäten, Propen/Ethen-Verhältnisse und Gesamtausbeuten der leichten Olefine Ethen, Propen und Buten der heterogen-katalysierten Umsetzung von Methanol.

SiO₂/Al₂O₃-Verhältnis

Das katalytische Verhalten von ZSM-5 mit unterschiedlichem SiO₂/Al₂O₃-Verhältnis ist in den Abbildungen 54 und 55 dargestellt.

Aus den Kurvenverläufen des Gesamtumsatzes (Abbildung 54) geht hervor, dass mit sinkendem Aluminiumgehalt im ZSM-5 die Reaktionszeit des MTO-Prozesses und damit die Aktivität des Katalysators zunimmt. Die Aktivität eines Katalysators steht im direkten Zusammenhang mit der Dichte von stark aciden Zentren im Zeolith.^[215] Zwar nimmt diese mit zunehmendem SiO₂/Al₂O₃-Verhältnis ab, wird jedoch durch die Steigerung der Säurestärke der einzelnen Zentren überkompensiert, sodass ein Anstieg in der katalytischen Aktivität resultiert. Weiterhin lässt sich aus den abgebildeten Kurvenverläufen schließen, dass ein und derselbe Deaktivierungsmechanismus zu Grunde liegt. Bei den stark Brønsted-sauren Katalysatoren erfolgt der Aktivitätsverlust langsamer, was sich in der abnehmenden Steilheit der Kurven äußert. Die Ursache der Deaktivierung ist die Bildung von Koks infolge von Sekundärreaktionen während der MTO-Reaktion, wodurch zum einen die Zugänge zur inneren Oberfläche verstopfen und zum anderen die aktiven Zentren blockiert werden.

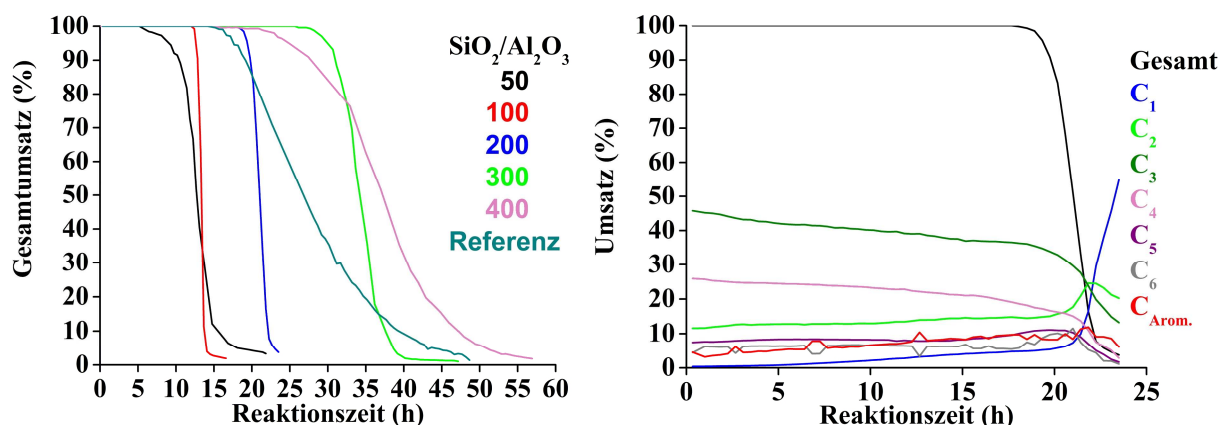


Abbildung 54: Gesamtumsatzkurven von μ -ZSM-5 mit unterschiedlichem SiO₂/Al₂O₃-Verhältnis (links) und Umsatzkurven der einzelnen Kohlenwasserstofffraktionen von ZSM-5 mit SiO₂/Al₂O₃ = 200 (rechts); Synthesegel: 13Na₂O:2,5TPA₂O:100SiO₂:Al₂O₃:3600H₂O.

In der rechten Darstellung in Abbildung 54 sind stellvertretend für alle präparierten ZSM-5-Materialien die Umsatzkurven der einzelnen Kohlenwasserstofffraktionen in Abhängigkeit von der Reaktionszeit für die Probe mit einem SiO₂/Al₂O₃-Verhältnis von 200 dargestellt. Es zeigt sich, dass bei beginnender Katalysatordeaktivierung der Anteil der leichten C₃- und C₄-Fraktion stark abnimmt und die höheren Kohlenwasserstofffraktionen vermehrt gebildet werden. Der steile Anstieg der C₁-Fraktion (Methan) im Bereich der Katalysatordeaktivierung wird durch die zunehmende Verkokung der inneren und äußeren Oberfläche verursacht,

wodurch immer weniger aktive Zentren für Folgereaktionen zu den höheren Kohlenwasserstoffen zur Verfügung stehen. Ein weiterer Hinweis auf den Verkokungsbeginn stellt der mit der Reaktionszeit zunehmende C_2 -Anteil dar, da während der Reaktion die am aromatischen Ring erhöhte Anzahl von Methylgruppen zur Steigerung der C_2 -Ausbeute führt.

Neben der Katalysatoraktivität wird auch die Produktverteilung stark vom SiO_2/Al_2O_3 -Verhältnis beeinflusst (Abbildung 55). Bei allen untersuchten Proben resultieren die C_2 - - C_4 -Fraktionen, d. h. Ethen, Propen und Buten, als Hauptprodukte und sind mit durchschnittlich 76 % im Produktstrom enthalten. Die höchste Ausbeute an leichten Alkenen wird mit insgesamt 82 % bei einem SiO_2/Al_2O_3 -Verhältnis von 300 erreicht. Dieses Ergebnis korreliert sehr gut mit dem Resultat von *Chang et al.*^[216], die von maximalen Ausbeuten bei $SiO_2/Al_2O_3 = 250$ berichten. Allgemein ist aus der Produktverteilung erkennbar, dass mit zunehmendem SiO_2/Al_2O_3 -Gehalt die Selektivitäten von Ethen, den leichten Alkanen (C_{1-4}) und den Aromaten sinken, während die von Propen und Buten steigen. Die Ausbeuten an den höheren, nichtaromatischen Verbindungen (C_5 , C_{6+}) bleiben annähernd konstant.

Für die Wirtschaftlichkeit von MTO-Anlagen spielt neben der Gesamtausbeute an leichten Olefinen auch das Propen/Ethen-Verhältnis eine Rolle. Hier kann eine Steigerung von bis zu 75 % bei hohem SiO_2/Al_2O_3 -Verhältnis gegenüber dem niedrigsten erreicht werden (Abbildung 55).

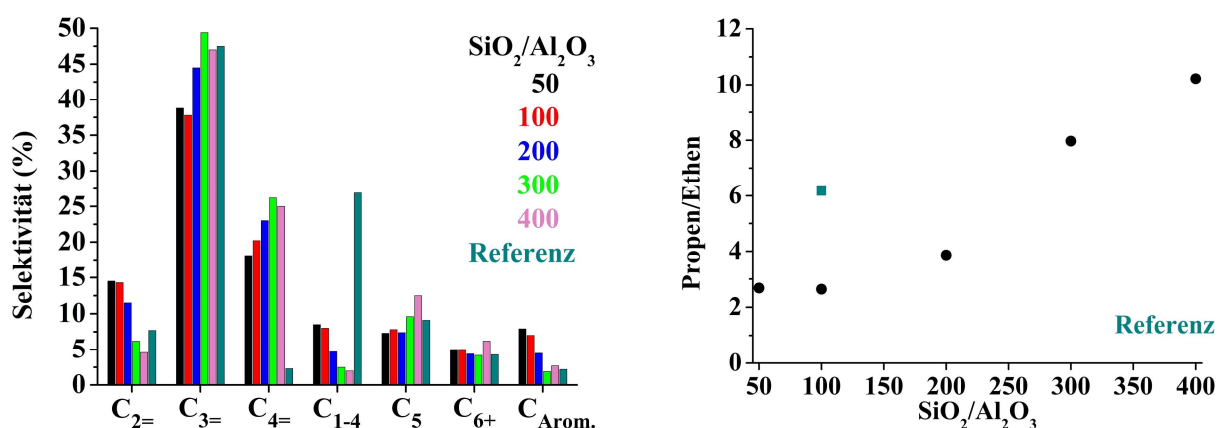


Abbildung 55: Kohlenwasserstoffselektivitäten von ZSM-5 mit unterschiedlichem SiO_2/Al_2O_3 -Verhältnis (links) und entsprechende Propen/Ethen-Verhältnisse (rechts); Synthesegel: $13Na_2O:2,5TPA_2O:100SiO_2:Al_2O_3:3600H_2O$.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zum katalytischen Verhalten des Referenzmaterials ($SiO_2/Al_2O_3 = 100$) sind ebenfalls in den Abbildungen 54 und 55 dargestellt. Der Vergleich mit dem im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten ZSM-5 (gleiches SiO_2/Al_2O_3 -Verhältnis)

zeigt, dass beide Katalysatoren nach ca. 15 h Laufzeit beginnen zu deaktivieren. Aus der Selektivitätsmessung (vgl. Tabelle A6-2 in Anhang 6) der Referenz geht hervor, dass Propen und die leichten Alkane (C_{1-4} -Fraktionen) die Hauptprodukte mit insgesamt 74 % bilden und die Anteile von Ethen, Buten sowie den aromatischen Verbindungen im Produktstrom deutlich geringer sind als bei der eigens synthetisierten Probe. Die Gesamtausbeute an Ethen, Propen und Buten beträgt für die Referenz 58 % und ist damit wesentlich geringer als für die synthetisierte Probe mit 72 %. Demgegenüber zeigt die Referenz ein Propen/Ethen-Verhältnis von 6,17, wobei dieser Wert mehr als um den Faktor 2 höher ist als jener des synthetisierten ZSM-5 (2,64). Diese Unterschiede in den Selektivitäten können vermutlich auf Abweichungen in der Anzahl und Stärke der katalytisch aktiven Brønsted-Säurezentren in den ZSM-5-Materialien zurückgeführt werden, die aus unterschiedlichen Syntheserouten resultieren können.

H₂O/SiO₂-, TPA₂O/SiO₂- und Na₂O/SiO₂-Verhältnis

Im Folgenden sind die Ergebnisse der katalysierten Methanolumsetzung an ZSM-5-Proben mit gleichem SiO₂/Al₂O₃-Verhältnis (SiO₂/Al₂O₃ = 100) jedoch unterschiedlichen Wasser-, Templat- und Natriumgehalten gezeigt. Die Umsatzkurven und Selektivitäten der zweiten Versuchsreihe mit einem SiO₂/Al₂O₃-Verhältnis von 400 sind im Anhang 7 zusammengefasst.

Bei den Untersuchungen zum Wassergehalt zeigen die Umsatzkurven beider Versuchsreihen einen Rückgang der Katalysatoraktivität mit zunehmender Verdünnung des Synthesegels. Da sich die Proben mit kleinem SiO₂/Al₂O₃-Verhältnis lediglich in den Partikelgrößen unterscheiden, kann geschlussfolgert werden, dass kleine Partikelgrößen die Katalysatoraktivität erhöhen. Die zu beobachtende Aktivitätsminderung innerhalb der zweiten Versuchsreihe kann mit dem Vorhandensein von amorphen Anteilen in den Katalysatorproben begründet werden.

Bezüglich des Templatgehaltes können für beide Testreihen ab einem Verhältnis von 0,025 keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden. Alle Katalysatorsysteme weisen ähnlich lange Laufzeiten und gleiche Deaktivierungsprofile auf. Die geringe Katalysatoraktivität bei den Proben mit dem kleinsten Templatgehalt resultiert aus den amorphen Anteilen, die in den Proben enthalten sind.

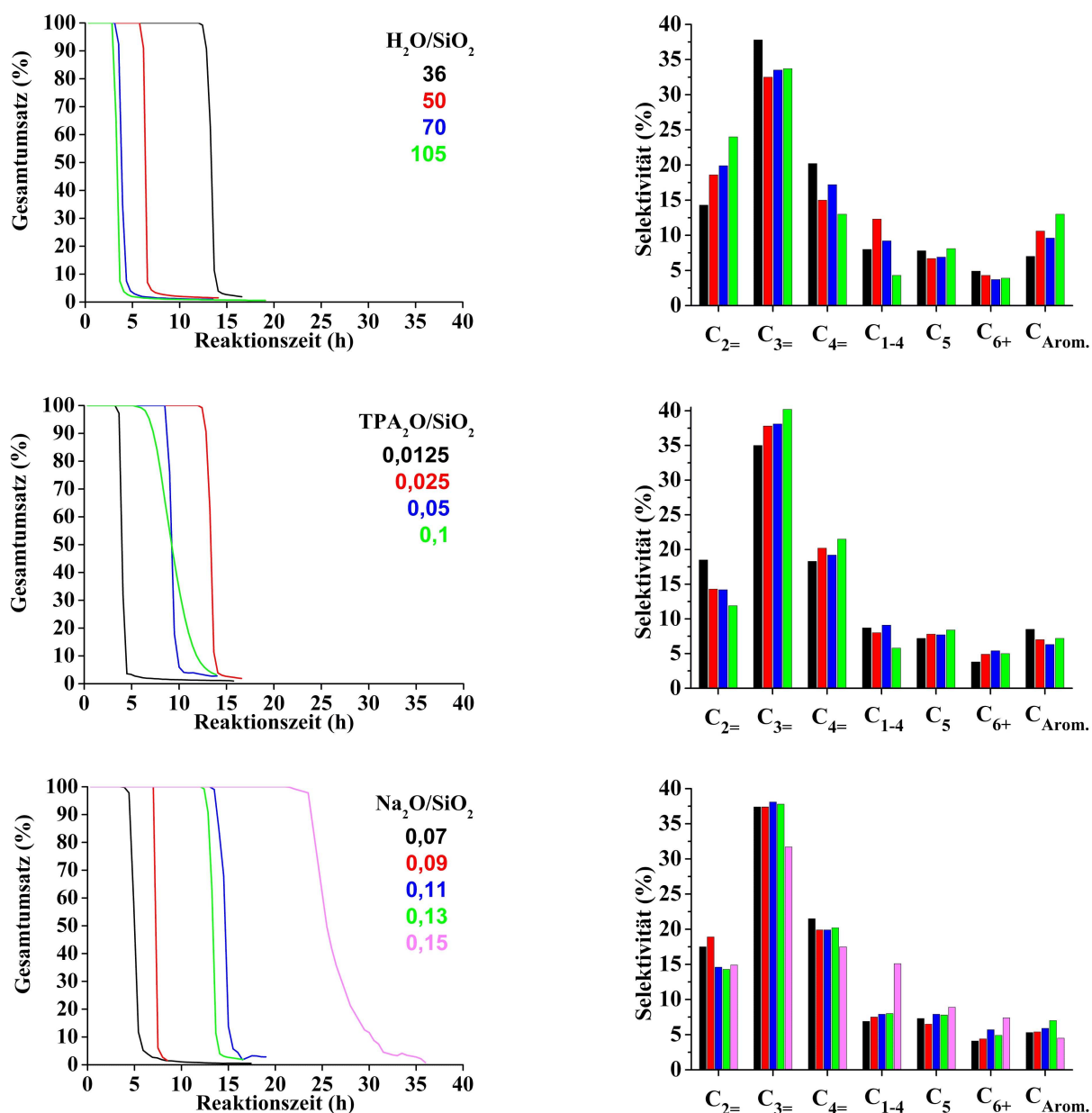


Abbildung 56: Gesamtsatzkurven (links) und Kohlenwasserstoffselektivitäten (rechts) von $\mu\text{m-ZSM-5}$ mit unterschiedlichem Wasser-, Templat- und Natriumgehalt; Synthesegel: $13\text{Na}_2\text{O}:2,5\text{TPA}_2\text{O}:100\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:3600\text{H}_2\text{O}$.

Den größten Einfluss auf die Katalysatoraktivität übt das $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ -Verhältnis aus, da hier mit steigender Basizität der Katalysator deutlich aktiver ist. Zwar kann im Vergleich beider Versuchsreihen kein einheitlicher Trend in den Kurvenverläufen festgestellt werden, dafür kann ein Zusammenhang zwischen Aktivität und Partikelgröße aufgrund der sonst gleichen physikalisch-chemischen Eigenschaften der untersuchten Proben getroffen werden. So zeigen die Materialien mit kleinen Partikelgrößen die längsten Katalysatorlaufzeiten, was auf die vergrößerte äußere Oberfläche der Partikel und der damit verbundenen höheren Anzahl an leicht zugänglichen Säurezentren zurückzuführen ist.

Aus den Selektivitätsmessungen (Abbildung 56, Abbildung A7-1 in Anhang 7) geht hervor, dass die verschiedenen Oxidgehalte der Katalysatoren das Produktspektrum des MTO-Prozesses nicht beeinflussen. In allen Fällen werden die für das jeweilige $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis typischen Produktverteilungen erhalten. Die Gesamtausbeuten von Ethen, Propen und Buten betragen dabei im Durchschnitt 72 % bzw. 78 % ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 400$) und stehen sehr gut im Einklang mit den Ergebnissen aus den $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Untersuchungen. Anhand der Tatsache, dass alle durchgeführten Katalysen ähnliche Ausbeuten erzielen, kann abgeleitet werden, dass die Produktselektivität unabhängig von der Partikelgröße und den amorphen Anteilen in den Proben ist.

Bei Betrachtung der resultierenden Propen/Ethen-Verhältnisse zeigen beide Versuchsreihen identische Tendenzen (Abbildung 57; Abbildung A7-2 in Anhang 7). Mit einem geringen Wasser- und einem hohen Templatgehalt wird ein hohes Verhältnis erreicht, während die Alkalinität (Natriumgehalt) keinen merklichen Einfluss ausübt.

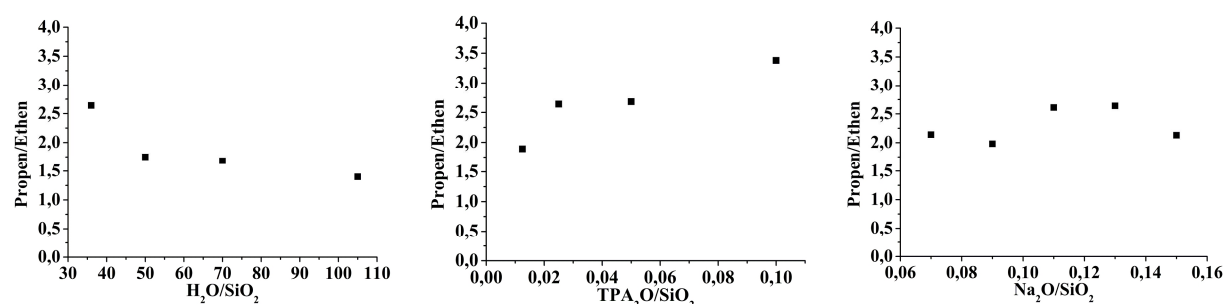


Abbildung 57: Propen/Ethen-Verhältnisse von μm -ZSM-5 mit unterschiedlichem Wasser-, Templat- und Natriumgehalt; Synthesegel: $13\text{Na}_2\text{O}:2,5\text{TPA}_2\text{O}:100\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:3600\text{H}_2\text{O}$.

Partikelgröße

Die katalytischen Aktivitäten und Selektivitäten von ZSM-5-Materialien mit Partikelgrößen im mikro- und nanoskaligen Bereich und sonst vergleichbaren physikalisch-chemischen Eigenschaften (Synthesegelzusammensetzung, Partikelmorphologie, spezifische Oberfläche, Mikroporenvolumen, Gesamtacidität), die zum einen im Autoklav und zum anderen in der Labormikrowelle synthetisiert wurden, sind in Abbildung 58 veranschaulicht.

Anhand der Gesamtumsatzkurven kann festgestellt werden, dass die Katalysatoren in allen Fällen gleiche Laufzeiten aufweisen und somit die Aktivität unabhängig von der Partikelgröße ist. Die vollständige Deaktivierung der nanoskaligen Katalysatoren erfolgt schneller aufgrund der erhöhten Anzahl an leicht zugänglichen Säurezentren, die durch die vergrößerte äußere Partikeloberfläche resultieren.

Bezüglich der Selektivitäten können keine signifikanten Unterschiede beobachtet werden. Lediglich die nanoskalige Probe aus dem Autoklav (graue Säule) zeigt eine etwas höhere Ethen- und geringere Propenselektivität gegenüber dem mikroskaligen Material (schwarze Säule), wodurch das deutlich geringere Propen/Ethen-Verhältnis resultiert. Die Gesamtausbeute an leichten Olefinen ($C_2=$ – $C_4=$) beträgt im Schnitt 79 %.

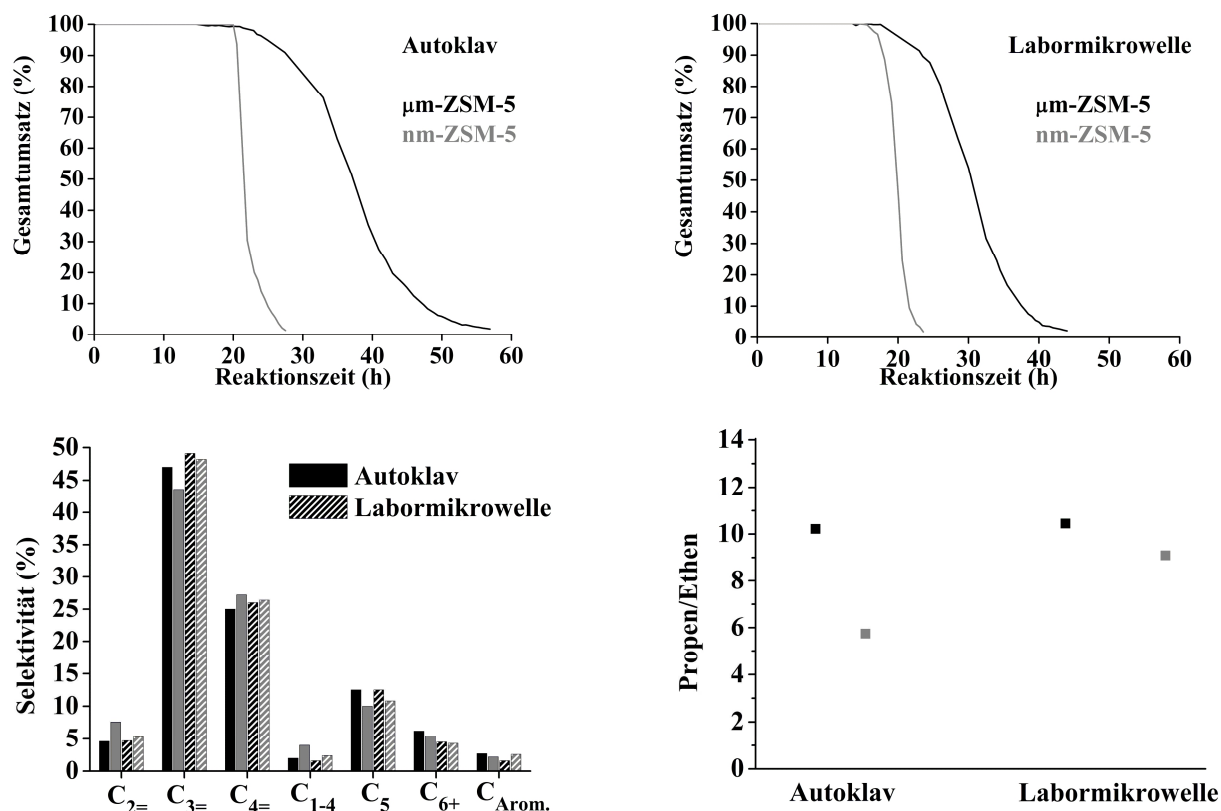


Abbildung 58: Gesamtsatzkurven (oben), Kohlenwasserstoffselektivitäten (links unten) und Propen/Ethen-Verhältnisse (rechts unten) von im Autoklav und in der Labormikrowelle synthetisierten ZSM-5 mit unterschiedlichen Partikelgrößen; Synthesegel $\mu\text{m-ZSM-5}$: $52\text{Na}_2\text{O}:10\text{TPA}_2\text{O}:400\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:14400\text{H}_2\text{O}$, Synthesegel nm-ZSM-5 : $72\text{TPA}_2\text{O}:400\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:9600\text{H}_2\text{O}$.

Auf Grundlage aller Untersuchungen zur heterogen-katalysierten Methanolumsetzung an verschiedenen ZSM-5 Katalysatoren unter konstanten Testbedingungen kann abgeleitet werden, dass das $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis den entscheidenden Einfluss auf die Katalysatoraktivität und Olefinselektivität ausübt. So wiesen die Proben mit einem hohen $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis lange Laufzeiten auf und führten zur bevorzugten Bildung von Propen und Buten. Die erreichten Gesamtausbeuten an leichten Olefinen (Ethen, Propen, Buten) betrugen je nach $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis 72 – 82 %. Außerdem konnte eine deutliche Steigerung des Propen/Ethen-Verhältnisses beobachtet werden.

Weiterhin konnte eine Abhängigkeit der Aktivität von der Partikelgröße bei sonst gleichen physikalisch-chemischen Eigenschaften (z. B. Partikelmorphologie, spezifische Oberfläche, Mikroporenvolumen) des Katalysators festgestellt werden. Es zeigte sich, dass im mikroskaligen Bereich größere Partikel aufgrund der geringeren äußeren Oberfläche früher deaktivieren als die kleineren Partikel. Eine weitere Verringerung der Partikelgröße in den nanoskaligen Bereich führte jedoch entgegen der Erwartung zu keiner weiteren Erhöhung der Katalysatoraktivität. Die Produktselektivität wiederum war unabhängig von der Partikelgröße. Die ZSM-5 Katalysatoren, die in der Labormikrowelle synthetisiert wurden, zeigten vergleichbare Aktivitäten und Selektivitäten.

5.3 Lithium-Übergangsmetalloxide

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der festkörperanalytischen und elektrochemischen Charakterisierungen der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Kathodenmaterialien vorgestellt. Für die hydrothermalen Umsetzungen der Reaktionslösungen dienten zum einen der Stahlautoklav und zum anderen eine Labormikrowelle. Der große Vorteil der Labormikrowelle gegenüber der konventionellen Hydrothermalmethode besteht in der drastischen Verkürzung der Syntheszeiten (ca. 95 %) durch dielektrisches Heizen, wodurch die Effizienz gesteigert wird. Bei der optischen Betrachtung der synthetisierten Kathodenmaterialien waren deutliche Farbunterschiede zu erkennen. So sind die Proben von LiCoO_2 schwarz-silbrig glänzend, LiMnO_2 braun, LiFePO_4 dunkel olivgrün und LiMnPO_4 hellbeige.

5.3.1 Charakterisierung von LiMO_2 ($M = \text{Co}, \text{Mn}$)

Röntgenpulverdiffraktometrie, Rasterelektronenmikroskopie

Die röntgenografischen Ergebnisse der synthetisierten LiCoO_2 - und LiMnO_2 -Materialien sind in Abbildung 59 dargestellt. Es ist ersichtlich, dass alle detektierten Reflexe eindeutig mit den Literaturwerten der entsprechenden Verbindung übereinstimmen. Des Weiteren zeigen die Diffraktogramme sehr scharfe Reflexe und ein geringes Signal-Rausch-Verhältnis, was auf eine hohe Kristallinität der Proben hindeutet.

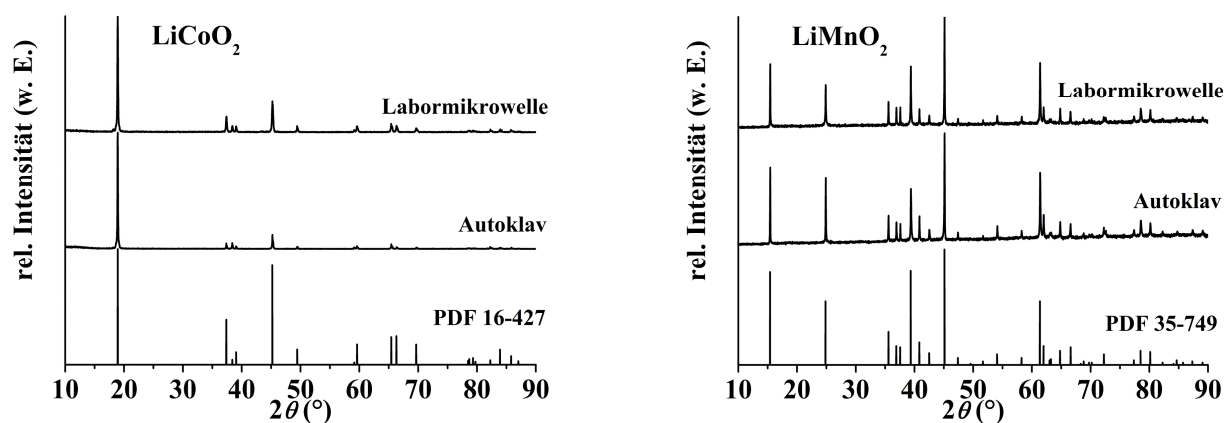


Abbildung 59: Röntgenpulverdiffraktogramme von LiMO_2 ($M = \text{Co}, \text{Mn}$).

Rasterelektronenmikroskopische Abbildungen (Abbildung 60) der Schichtoxide zeigen für LiCoO_2 hexagonale Plättchen und für LiMnO_2 blockähnliche Partikel. Weiterhin fällt auf, dass die Partikelgrößen der Proben aus der Labormikrowelle deutlich kleiner sind als die der Proben aus dem Autoklav, was mit den unterschiedlichen Reaktionszeiten (Autoklav: 48 h, Labormikrowelle: 2 h) begründet werden kann.

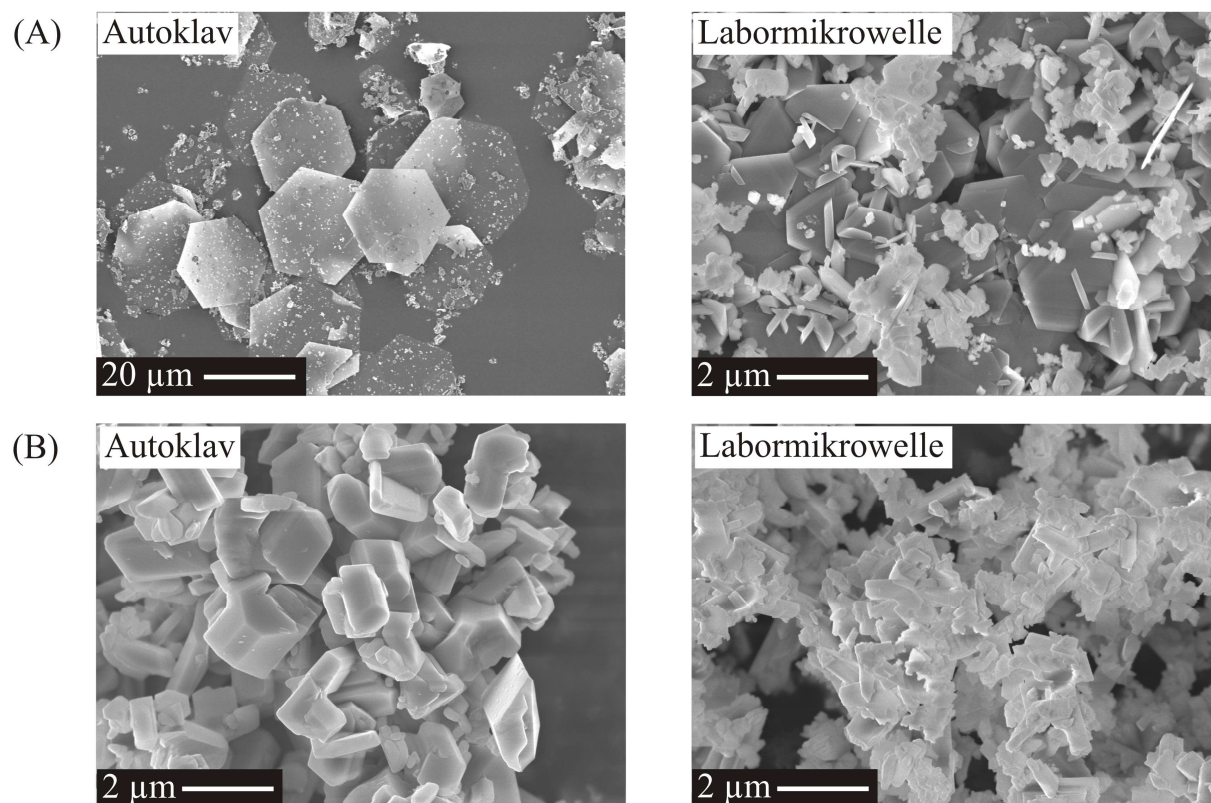


Abbildung 60: REM-Abbildungen von (A) LiCoO_2 und (B) LiMnO_2 .

Elementaranalyse, Stickstoffphysisorption

Die chemischen Zusammensetzungen, welche mittels ICP-OES bestimmt wurden, sind in Tabelle 27 zusammengefasst. In allen Proben ist das Li/*M*-Verhältnis (*M* = Co, Mn) nahe eins und stimmt mit der nominellen Zusammensetzung sehr gut überein.

Tabelle 27: Mittels Elementaranalyse bestimmte chemische Zusammensetzung von LiMO_2 (*M* = Co, Mn).

	LiCoO_2	LiMnO_2
Autoklav	$\text{Li}_{1,03}\text{CoO}_{1,78}$	$\text{Li}_{1,05}\text{MnO}_{1,83}$
Labormikrowelle	$\text{LiCo}_{1,01}\text{O}_{1,92}$	$\text{Li}_{1,02}\text{MnO}_{2,08}$

Stickstoffphysisorptionsmessungen ergeben eine für unporöse Materialien charakteristische Typ II-Isotherme, wobei die spezifischen Oberflächen der Proben aus dem Autoklav $3 \text{ m}^2/\text{g}$ und die der Proben aus der Labormikrowelle $6 \text{ m}^2/\text{g}$ betragen. Die höheren Oberflächen der Materialien aus der Labormikrowelle resultieren aus den kleineren Partikelgrößen (vgl. Abbildung 60).

Infrarotspektroskopie

Die lithiierten Übergangsmetalloxide wurden desweiteren IR-spektroskopisch untersucht. Das im mittleren Infrarotbereich aufgenommene Spektrum zeigt drei schwache Absorptionsbanden bei ca. 3400 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} und 1025 cm^{-1} sowie drei starke Banden im Wellenzahlenbereich von $800 - 450 \text{ cm}^{-1}$ (Abbildung 61).

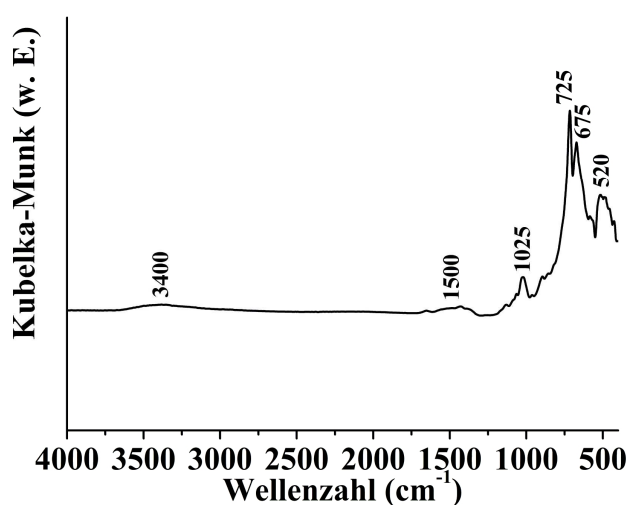


Abbildung 61: DRIFT-Spektrum von LiMO_2 (*M* = Co, Mn).

Die schwachen Absorptionsbanden um 3400 cm^{-1} und 1500 cm^{-1} können der Streck- und Deformationsschwingung von Hydroxylgruppen, die vom adsorbierten Wasser aus der Atmosphäre resultieren, zugeordnet werden. Die Bande bei 1025 cm^{-1} entspricht der Schwingung von Hydroxylgruppen, welche direkt an die Metallionen in der Schichtstruktur gebunden sind. Die starken Absorptionsbanden im kleineren Wellenzahlenbereich resultieren aus den Schwingungen der MO_6 -Oktaeder ($M = \text{Li}, \text{Co}, \text{Mn}$), wobei die Bande bei 725 cm^{-1} der Co–O- bzw. Mn–O-Streckschwingung, die bei 675 cm^{-1} der Co–O- bzw. Mn–O-Deformationsschwingung und die Bande bei 520 cm^{-1} der Li–O-Streckschwingung entspricht.^[217,218]

Thermische Analyse

Die thermischen Verhalten der LiMO_2 -Materialien ($M = \text{Co}, \text{Mn}$) bis 1000 °C sind anhand der TG/DTG/DTA-Kurven in Abbildung 62 gezeigt und korrelieren mit den Ergebnissen aus der Literatur^[219,220].

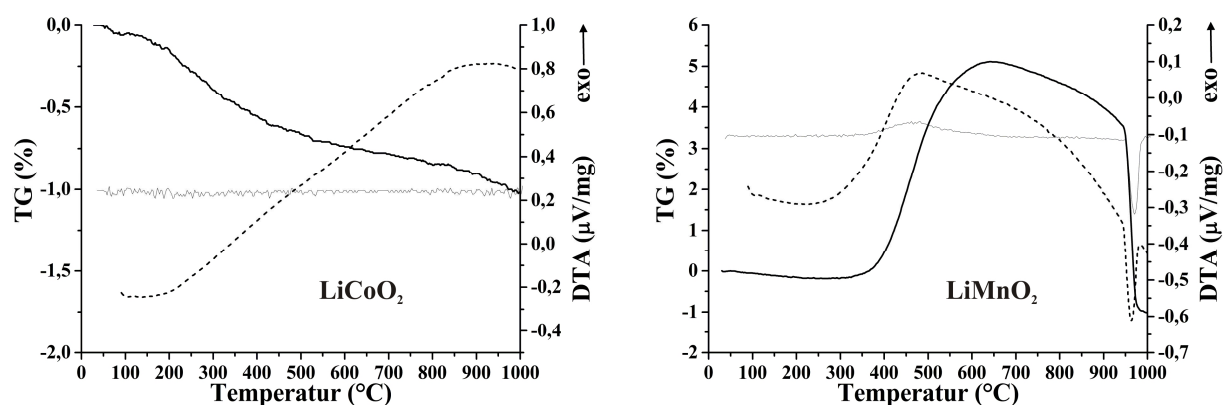


Abbildung 62: TG/DTG/DTA-Kurven von LiMO_2 ($M = \text{Co}, \text{Mn}$); dicke Linie = TG, dünne Linie = DTG, gestrichelte Linie = DTA.

Für LiCoO_2 weist die TG-Kurve über den gesamten Temperaturbereich einen sehr flachen Kurvenverlauf auf, wobei der Gesamtmasseverlust 1,02 % beträgt. Sowohl in der DTG-Kurve als auch in der DTA-Kurve sind keine Extrema sichtbar, die auf Phasenumwandlungen hindeuten würden. Demzufolge scheint LiCoO_2 bis 1000 °C thermisch stabil zu sein.

Im Fall von LiMnO_2 zeigt die TG-Kurve ab 400 °C eine Massezunahme mit einem Maximum von 5,11 % bei 640 °C . Anschließend erfolgt bis 950 °C eine Masseabnahme von 1,54 % sowie oberhalb von 950 °C eine abermalige Masseabnahme von 4,62 %. Der Gesamtmasseverlust bei 1000 °C beträgt demnach 1,05 %. Bei Betrachtung der ersten Ableitung der Messkurve (DTG) wird deutlich, dass die Massezunahme und -abnahme in einer Stufe erfolgt.

Das Maximum der DTG-Kurve liegt bei 475 °C und das Minimum bei 962 °C. Im Kurvenverlauf der DTA ist ein exothermer Peak bei 487 °C und ein endothermer Peak bei 962 °C erkennbar, wobei diese mit den Temperaturpeaks der DTG-Kurve sehr gut korrelieren. Der exotherme Peak entspricht der thermischen Zersetzung des orthorhombischen LiMnO_2 unter Luftatmosphäre zu einer Mischung bestehend aus dem Spinell LiMn_2O_4 und dem monoklin kristallisierenden Li_2MnO_3 .^[220] Aufgrund dessen, dass der erste exotherme Peak in der DTA-Kurve das Maß für die thermische Stabilität angibt, wurde die Phasenumwandlung bei 962 °C nicht näher untersucht. Entsprechend der thermischen Untersuchung scheint LiMnO_2 bis zu einer Temperatur von 450 °C thermisch stabil zubleiben.

5.3.2 Charakterisierung von LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}$)

Röntgenpulverdiffraktometrie, Rasterelektronenmikroskopie

In den folgenden Röntgenpulverdiffraktogrammen (Abbildung 63) sind die Reflexmuster der LiMPO_4 -Materialien ($M = \text{Fe}, \text{Mn}$), welche einerseits im Autoklav und andererseits in der Labormikrowelle synthetisiert wurden, wiedergegeben. In beiden Fällen können alle Reflexe der orthorhombischen Olivinstruktur zugeordnet werden. Weiterhin weisen die scharfen Reflexe mit geringen Halbwertsbreiten auf hoch kristalline Proben hin.

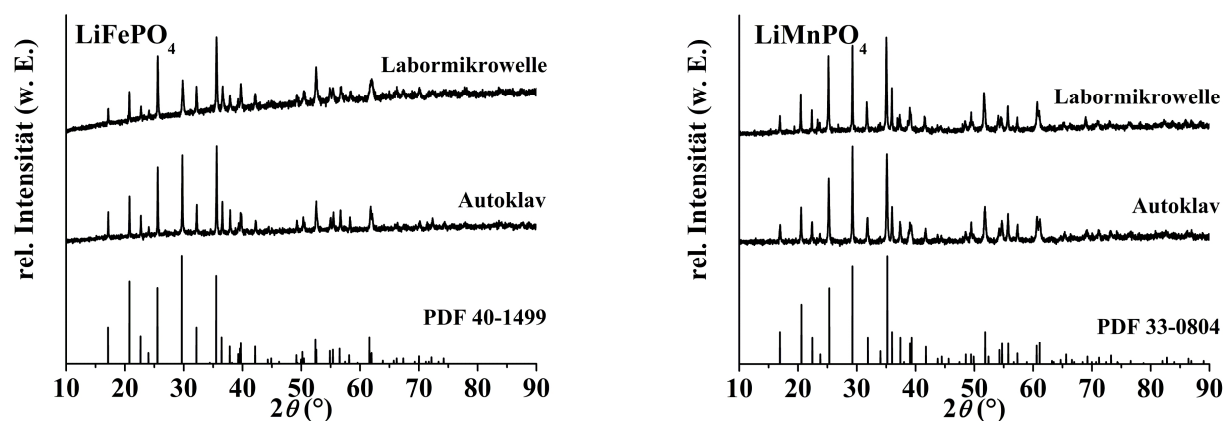


Abbildung 63: Röntgenpulverdiffraktogramme von LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}$).

Zur Veranschaulichung der Partikel wurden rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt (Abbildung 64). Sowohl für LiFePO_4 als auch für LiMnPO_4 zeigen die Kristallite die für die Olivinstruktur typische rautenförmige Morphologie. Die kleineren Kristallite der Proben aus der Labormikrowelle im Vergleich zu den Proben aus dem Autoklav resultieren aus den kürzeren Reaktionszeiten (15 min gegenüber mind. 5 h).

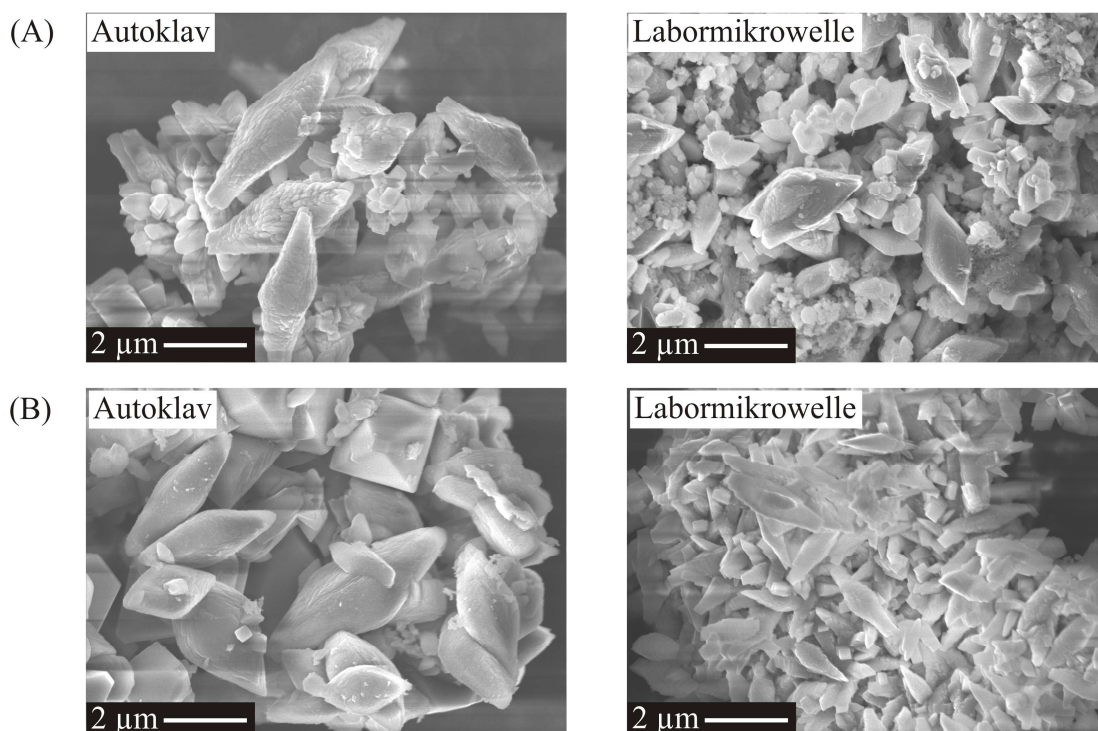


Abbildung 64: REM-Abbildungen von (A) LiFePO_4 und (B) LiMnPO_4 .

Elementaranalyse, Stickstoffphysisorption

Die Ergebnisse der Elementaranalysen (ICP-OES) sind in Tabelle 28 zusammengestellt und bestätigen die chemische Zusammensetzung der LiMPO_4 -Proben ($M = \text{Fe}, \text{Mn}$).

Tabelle 28: Mittels Elementaranalyse bestimmte chemische Zusammensetzung von LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}$).

	LiFePO_4	LiMnPO_4
Autoklav	$\text{LiFe}_{1,34}\text{P}_{1,18}\text{O}_{4,61}$	$\text{LiMn}_{1,37}\text{P}_{1,18}\text{O}_{4,58}$
Labormikrowelle	$\text{LiFe}_{1,26}\text{P}_{1,15}\text{O}_{4,17}$	$\text{LiMn}_{1,26}\text{P}_{1,13}\text{O}_{3,80}$

Anhand der Stickstoffphysisorptionsuntersuchungen können für die Proben aus dem Autoklav spezifische Oberflächen von $3 \text{ m}^2/\text{g}$ und für die Mikrowellenproben Oberflächen von $6 \text{ m}^2/\text{g}$ ermittelt werden. Diese Differenz ist mit Hinblick auf die REM-Abbildungen auf die unterschiedlichen Partikelgrößen zurückzuführen (vgl. Abbildung 64). Die Verläufe der Isothermen sind nach IUPAC als Typ II-Isothermen zu klassifizieren, welche typisch für unporöse Materialien sind.

Infrarotspektroskopie

Die synthetisierten Kathodenmaterialien wurden mittels Infrarotspektroskopie weiter charakterisiert. Das DRIFT-Spektrum im Wellenzahlenbereich von $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ wird durch die intramolekularen Schwingungen der Phosphationen bestimmt (Abbildung 64). Die Streckschwingungen der PO_4^{3-} -Ionen können den Absorptionsbanden zwischen 1200 cm^{-1} und 950 cm^{-1} zugeordnet werden, während die Deformationsschwingungen im Bereich von $700 - 500 \text{ cm}^{-1}$ liegen. Die Banden bei 1187 cm^{-1} , 1130 cm^{-1} , 660 cm^{-1} und 590 cm^{-1} sind den asymmetrischen P–O-Schwingungen der Phosphationen zuzuordnen. Die entsprechenden symmetrischen Schwingungen liegen bei 1000 cm^{-1} und 525 cm^{-1} . Desweiteren ist bei 450 cm^{-1} die Streckschwingung des LiO_6 -Oktaeders zu finden. Die Absorptionsbanden bei 3475 cm^{-1} und 1625 cm^{-1} entsprechen der Streck- und Deformationsschwingung von Hydroxylgruppen durch adsorbiertes Wassers aus der Atmosphäre.^[221,222]

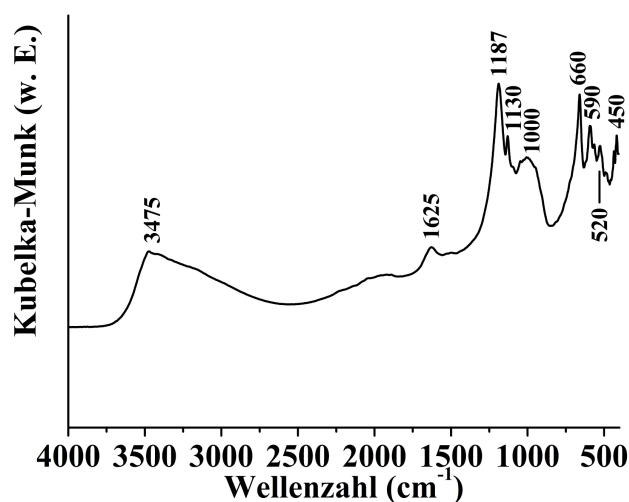


Abbildung 65: DRIFT-Spektrum von LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}$).

Thermische Analyse

Zur Untersuchung der thermischen Stabilitäten der LiMPO_4 -Materialien ($M = \text{Fe}, \text{Mn}$) wurden TG/DTA-Messungen bis $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt (Abbildung 66). Die Ergebnisse gehen dabei mit denen der Literatur einher.^[223,224]

Der thermische Abbau von LiFePO_4 ist durch einen geringen Masseverlust von $0,7 \%$ bei geringen Temperaturen ($< 300 \text{ }^\circ\text{C}$) und einer anschließenden Massezunahme von $2,6 \%$ (bis $510 \text{ }^\circ\text{C}$) gekennzeichnet. Die Gesamtmassezunahme beträgt 1% . Die DTA-Kurve zeigt bei ca. $50 \text{ }^\circ\text{C}$ einen minimalen endothermen Peak bedingt durch die Desorption des adsorbierten Wassers aus der Atmosphäre. Der erste exotherme Peak, der als Kriterium für die thermische Stabilität gilt, liegt bei $510 \text{ }^\circ\text{C}$. Bei dieser Temperatur ist das zweiwertige Eisen in LiFePO_4

vollständig zu dreiwertigem Eisen in Form der Verbindungen $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ und Fe_2O_3 oxidiert.^[225] Die erwähnten DTA-Peaks sind ebenfalls in der DTG-Kurve sichtbar, wobei erkennbar ist, dass die Oxidation des Eisens sich über einen Temperaturbereich von 260 – 525 °C erstreckt.

LiMnPO_4 hingegen ist scheinbar über den gesamten Temperaturbereich thermisch stabil. Die TG-Kurve verläuft bis 1000 °C stetig flach und zeigt durch desorbiertes Wasser einen Masseverlust von 3,1 %.

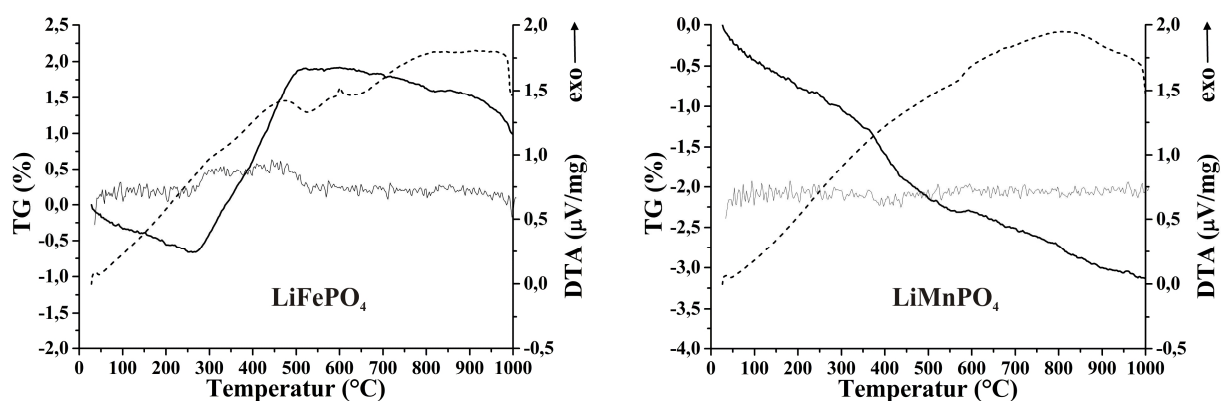


Abbildung 66: TG/DTG/DTA-Kurven von LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}$); dicke Linie = TG, dünne Linie = DTG, gestrichelte Linie = DTA.

5.3.3 Charakterisierung der elektrochemischen Eigenschaften

Zyklovoltammetrie

Für die hergestellten Kathodenmaterialien wurden die jeweiligen Zyklovoltammogramme in einem Spannungsbereich von 2 – 4,5 V vs. Li/Li^+ mit einer Spannungsänderungsgeschwindigkeit von 0,1 mV/s aufgenommen. Alle Messungen wurden mit anodischen Strömen (Ladezyklus) gestartet und sind in Abbildung 67 dargestellt. Sowohl die Proben aus dem Autoklav als auch die Proben aus der Labormikrowelle zeigen identische Kurvenverläufe. Bei jedem Zyklovoltammogramm ist die reversible elektrochemische Reaktion beobachtbar, indem beim Laden und Entladen der Batterie die anodischen und kathodischen Strommaxima auftreten. Der Vergleich mit literaturbekannten Zyklovoltammogrammen zeigt übereinstimmende Ergebnisse.^[116,226-228]

Der Prozess der Ein- bzw. Auslagerung von Lithiumionen ist mit einer strukturellen Änderung des Materials verbunden, wobei die jeweilige Spannung dem Phasenübergang und somit dem Interkalations-/Deinterkalationsgrad des Materials zugeordnet werden kann.

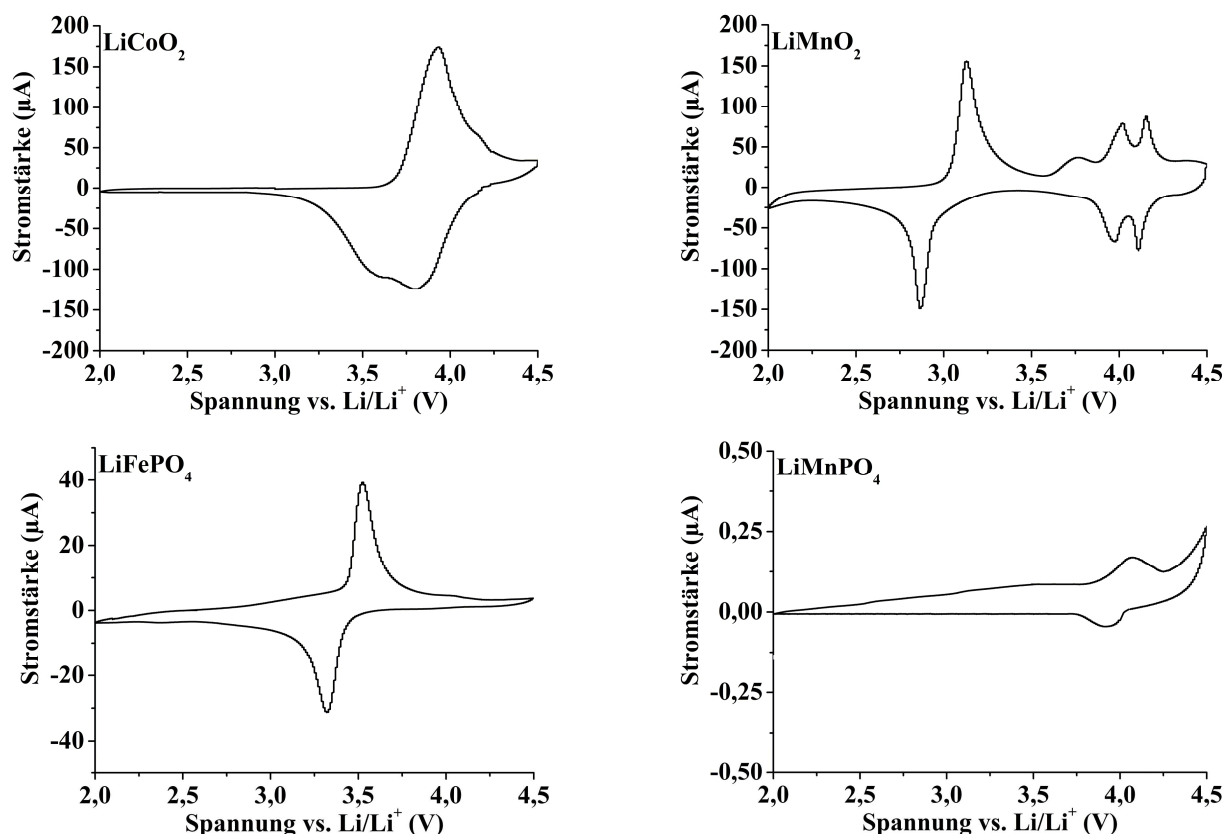


Abbildung 67: Zyklovoltammogramme der Kathodenmaterialien; $\Delta U = 0,1 \text{ mV/s}$.

Für LiMO_2 ($M = \text{Co}, \text{Mn}$) zeigen die Zyklovoltammogramme neben einem Hauptpeak zwei weitere, schwächer ausgeprägte Strompeaks bei höheren Spannungen. Im Fall von LiCoO_2 werden diese schwächeren Peaks aufgrund der Lage des Hauptpeaks als Schulter beobachtet. Der Hauptpeak ist durch das Auftreten eines Zweiphasengebiets gekennzeichnet, während bei Spannungen über 4 V vs. Li/Li^+ ein Einphasengebiet vorliegt. Für Li_xCoO_2 liegt der Hauptpeak bei etwa 3,9 V vs. Li/Li^+ für die Oxidation bzw. 3,8 V vs. Li/Li^+ für die Reduktion und tritt für einen Lithiumgehalt im Bereich von $0,75 < x < 0,96$ auf. Innerhalb dieses Bereichs koexistieren zwei unterschiedlich (de-)interkalierte hexagonale Phasen. Bei Spannungen über 4 V vs. Li/Li^+ liegt eine monoklin kristallisierende, spinellartige Struktur vor, welche bei einem Lithiumgehalt von $0,53 < x < 0,44$ existiert.^[229] LiMnO_2 hingegen wandelt sich elektrochemisch in den $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ -Spinell um. Die Hauptpeaks um die 3,0 V vs. Li/Li^+ sind auf einen Lithiumgehalt von $2 \geq x > 1$ zurückzuführen, wobei neben einer (de-)interkalierten Spinellphase auch die tetragonale, spinellartige $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ -Phase vorliegt. Die schwachen Strommaxima bei einer Spannung über 4,0 V vs. Li/Li^+ resultieren bei einem Lithiumgehalt im Bereich von $1 \geq x > 0$, wodurch ausschließlich die Spinellstruktur existent ist.^[226]

Die Zyklovoltammogramme von LiMPO_4 ($M = \text{Fe, Mn}$) zeigen jeweils einen Strompeak im anodischen und kathodischen Teilzyklus, wobei die Peakintensitäten des LiMnPO_4 im Vergleich zum LiFePO_4 deutlich kleiner sind. Dies hängt mit der wesentlich geringeren Leitfähigkeit von LiMnPO_4 zusammen.^[155] Die Peaks sind charakteristisch für die Existenz eines Zweiphasengebiets, welches für einen Lithiumgehalt von $1 > x > 0$ aus den orthorhombischen Phasen Li_xMPO_4 und MPO_4 besteht.^[91,155,230]

Galvanostatisches Zyklisieren

Die Aufnahme der Lade-/Entladekurven erfolgte durch galvanostatisches Zyklisieren mit verschiedenen Lade-/Entladeströmen (C-Raten), wobei die definierte 1C-Rate 150 mAh/g betrug. Die spezifischen Kapazitäten der jeweiligen Teilzyklen wurden nach Gleichung 4 (Kapitel 2.2.2) berechnet.

Abbildung 68 zeigt die Lade-/Entladekurven des ersten Zyklus der synthetisierten Materialien.

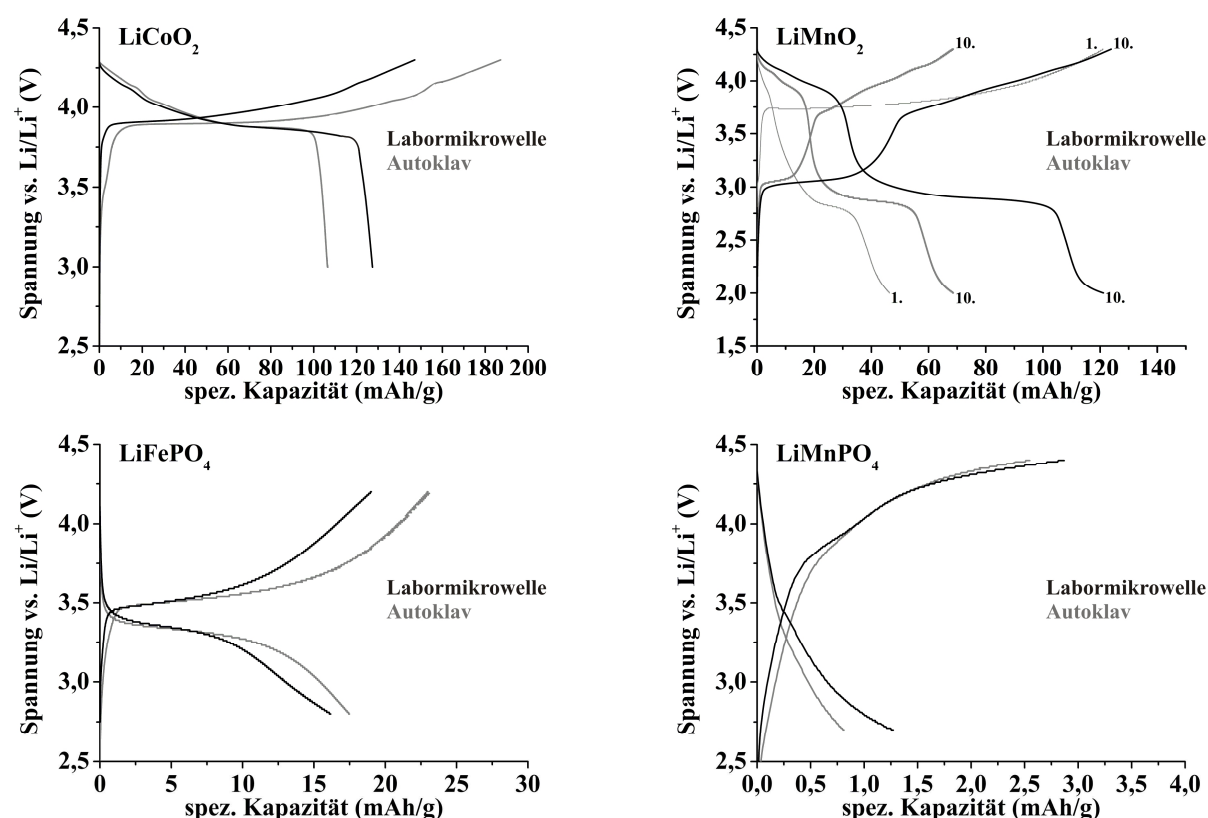


Abbildung 68: Lade-/Entladekurven der Kathodenmaterialien; Lade-/Entladestrom: 0,1C für LiCoO_2 ; 0,4C für LiMnO_2 ; 0,3C für LiFePO_4 ; 0,2C für LiMnPO_4 ; 1C = 150 mAh/g.

Es ist ersichtlich, dass bei allen Verbindungen die Lade-/Entladekurven der Proben aus der Labormikrowelle und aus dem Autoklav identisch verlaufen. Die auftretenden Plateaus können dabei den elektrochemischen Prozessen zugeordnet werden, welche als Strompeaks in den Zyklovoltammogrammen zu verzeichnen sind. Beispielsweise ist für LiCoO_2 ein Plateau bei einer Spannung von ca. 3,9 V vs. Li/Li^+ (Ladevorgang) bzw. 3,85 V vs. Li/Li^+ (Entladevorgang) erkennbar, wobei diese sehr gut mit den Strompeaks im Zyklovoltammogramm (Abbildung 67) korrelieren. Im Fall von LiMnO_2 stellen sich die charakteristischen Plateaus erst mit zunehmendem Zyklisieren ein (vgl. 1. vs. 10. Zyklus). Dieses Verhalten steht im Einklang mit dem elektrochemisch resultierenden Phasenübergang der orthorhombischen Struktur in die Spinellstruktur, der mit einer Zunahme der spezifischen Kapazität einhergeht.

Grundlegend weisen im Fall der LiMO_2 -Verbindungen die Materialien aus der Labormikrowelle bessere spezifische Kapazitäten auf, während im Fall der LiMPO_4 -Verbindungen ähnliche spezifische Kapazitäten unabhängig von der Heizmethode erreicht werden. Dieser Effekt ist auf die kleineren Partikel, bedingt durch die kürzeren Reaktionszeiten in der Labormikrowelle, zurückzuführen. Aufgrund dessen, dass innerhalb von kleineren Partikel die für die Ionenein- und -auslagerung relevanten Diffusionswege drastisch verkürzt sind, ist der diffusionskontrollierte Ladungstransport begünstigt, was zu einer verbesserten Kinetik der elektrochemischen Reaktion führt.^[113,231] Dass dieser Trend bei den LiMPO_4 -Materialien weniger ausgeprägt erscheint, hat seine Ursache in den geringeren erreichten spezifischen Kapazitäten. Weiterhin zeigen die in der Labormikrowelle synthetisierten Materialien eine bessere Stromausbeute, die aus dem Verhältnis der spezifischen Kapazität vom Entlade- zum Ladevorgang resultiert.

Bei Betrachtung der spezifischen Kapazitäten aller Materialien im Vergleich weisen die LiMPO_4 -Verbindungen gegenüber den LiMO_2 -Verbindungen deutlich kleinere spezifische Kapazitäten auf, was im Hinblick auf die wesentlich geringeren Leitfähigkeiten dieser Verbindungen verständlich ist.^[232] Dieser Kapazitätsunterschied zeigte sich bereits in den aufgenommenen Zyklovoltammogrammen in Form von kleineren Absolutwerten der Stromintensitäten der auftretenden Peaks. Eine Verbesserung der Leitfähigkeit dieser Materialien kann beispielsweise durch die partielle Substitution des Übergangsmetallions mit anderen zweiwertigen Ionen, wie beispielsweise Eisen oder Magnesium, erreicht werden.^[233,234]

Für die Untersuchungen bezüglich der Zyklenstabilität der synthetisierten Materialien wurden bis zu 83 Zyklen bei verschiedenen Lade-/Entladeströmen ($1C = 150 \text{ mAh/g}$) aufgenommen (Abbildung 69). Die Proben wurden hierfür in dem für die jeweilige Verbindung relevanten Spannungsbereich zyklisiert. Die angegebenen spezifischen Kapazitäten wurden aus den Entladekurven gemäß Gleichung 4 (Kapitel 2.2.2) berechnet.

Es zeigt sich, dass ausgenommen LiCoO_2 alle Kathodenmaterialien sehr gute Stabilitäten über viele Zyklen hinweg aufweisen und dass sowohl die in der Labormikrowelle als auch die im Autoklav synthetisierten Substanzen gleiche Stabilitätsverläufe zeigen.

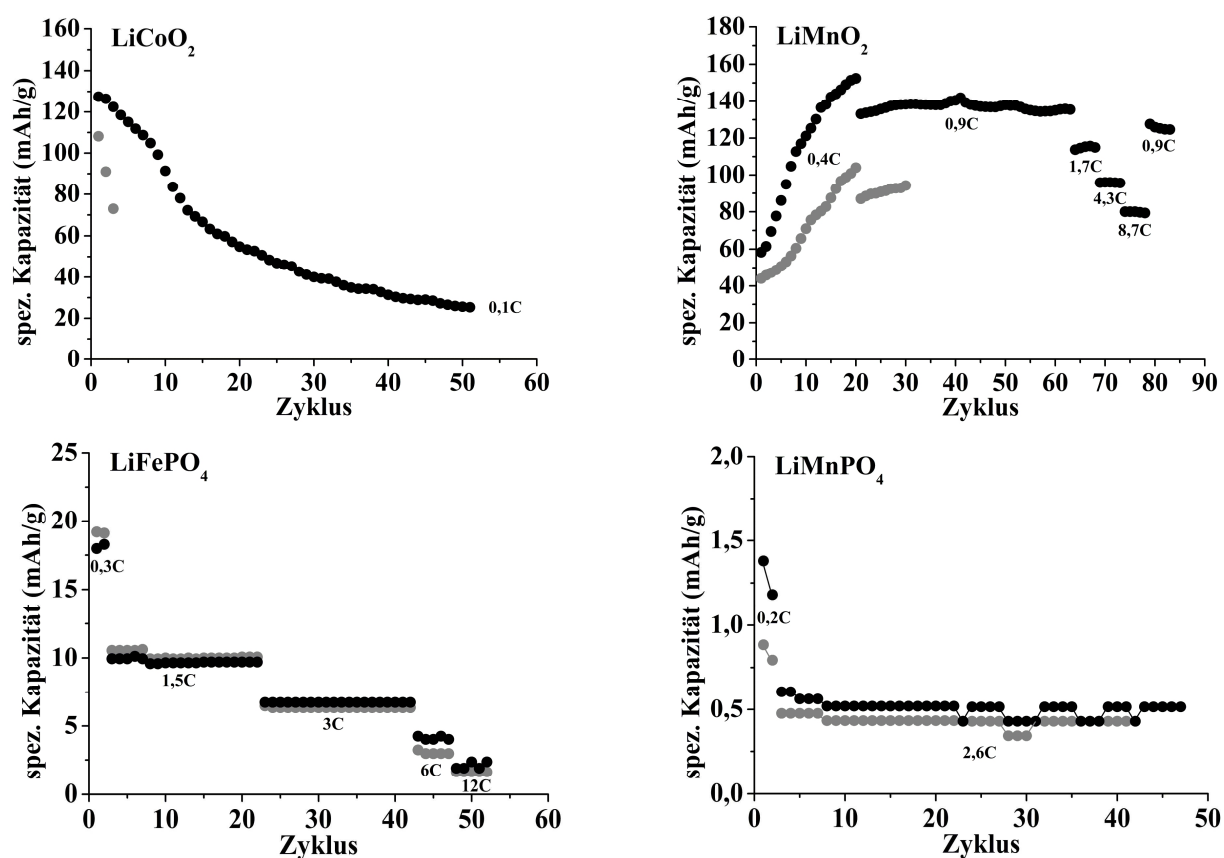


Abbildung 69: Zyklenstabilitäten der Kathodenmaterialien; schwarzer Kreis: Labormikrowelle, grauer Kreis: Stahlautoklav; Spannungsbereich vs. Li/Li^+ : 3 – 4,3 V für LiCoO_2 ; 2 – 4,3 V für LiMnO_2 ; 2,8 – 4,2 V für LiFePO_4 , 2,7 – 4,4 V für LiMnPO_4 ; Lade-/Entladestrom: $1C = 150 \text{ mAh/g}$.

Für LiCoO_2 ist bis zum 50. Zyklus ein enormer Kapazitätsverlust von 80 % in Bezug auf die Anfangskapazität von 128 mAh/g zu beobachten, welcher auf die strukturelle Änderung des Materials während der (De-)Interkalation zurückzuführen ist. So erfolgt bei dem Übergang von der hexagonalen in die monokline Phase eine signifikante Vergrößerung der Elementarzelle in c -Richtung ($\sim 2,6 \%$) bei gleichzeitig vernachlässigbarer Kontraktion der

Gitterkonstante a , wodurch die Struktur mechanisch sehr belastet wird.^[235,236] Eine Minimierung dieser anisotropen Volumenänderung und damit eine Verbesserung der Zyklenstabilität kann durch die Beschichtung der Kathode mit diversen Oxiden erreicht werden. Hierfür zeigen Al_2O_3 und ZrO_2 die besten Ergebnisse.^[237]

Für LiMnO_2 beträgt die spezifische Kapazität nach dem ersten Zyklus 58 mAh/g für die Probe aus der Labormikrowelle bzw. 44 mAh/g für die Probe aus dem Stahlautoklav, die beim weiteren Zyklieren ansteigt und ab dem 20. Zyklus einen annähernd konstanten Wert von 153 mAh/g bzw. 104 mAh/g annimmt. Dieser Anstieg ist mit der Phasenumwandlung zur LiMn_2O_4 -Spinellstruktur verbunden und nach dem 20. Zyklus vollständig abgeschlossen.^[138] Nach einer Laufzeit von 80 Zyklen beträgt die spezifische Kapazität 126 mAh/g. Daraus resultiert ein Kapazitätsverlust von lediglich 8 % und beweist die sehr gute Zyklenstabilität dieser Verbindung.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass die in dieser Arbeit untersuchten Kathodenmaterialien interkalationsfähige Verbindungen für Lithium-Ionen-Batterien sind. Die reversible Ein- und Auslagerung der Lithiumionen konnte durch die aufgenommenen Zyklovoltammogramme gezeigt werden. Die Ergebnisse des galvanostatischen Zyklierens zeigten für die Proben, welche in der Labormikrowelle synthetisiert wurden, gegenüber den Proben aus dem Autoklav bessere Stromausbeuten und höhere spezifische Kapazitäten bei gleich guten Zyklenstabilitäten.

6 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit behandelte die Themen Zeolithe und Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien, welche zwei aktuelle Forschungsschwerpunkte der chemischen Industrie darstellen. Dabei lag der Fokus der Arbeit in der Steuerung der Partikelgröße durch die hydrothermale und mikrowellenunterstützte Kristallisation.

Gegenstand im Teil *Zeolithe* war die Synthese der zeolithischen Materialien LiLSX und ZSM-5 sowie deren umfangreiche chemische Charakterisierung. Die durchgeführten Untersuchungen konzentrierten sich sowohl auf die Erfassung der Einflüsse verschiedenster Syntheseparameter auf die strukturellen sowie textuellen Materialeigenschaften als auch auf die industrierelevanten Anwendungsprozesse. Diese wurden im Labormaßstab untersucht, wobei für LiLSX die adsorptive Luftzerlegung (PSA) und für ZSM-5 die katalytische Methanolumwandlung zu Olefinen (MTO) als relevante Prozesse gewählt wurden.

Im Rahmen der Arbeit konnte der Zeolith LiLSX erfolgreich über einen Ionenaustausch hergestellt werden, wofür zunächst die Mutterverbindung NaKLSX klassisch über eine Hydrothermalsynthese im Stahlautoklav synthetisiert wurde. Aus entsprechenden Voruntersuchungen zu NaKLSX ging hervor, dass röntgenografisch phasenreine Produkte ausschließlich bei Verwendung von Natriumaluminat, Natriumsilikat-Lösung und einem Trockenschrank als Heizquelle resultierten. Es konnte kein Einfluss auf die Materialeigenschaften Kristallinität, Morphologie, Partikelgröße und Adsorptionspotential bei Variation der Alterungs- bzw. Kristallisationszeit festgestellt werden. Das Material kristallisierte in Form von facettierten, sphärischen Partikeln mit Durchmessern von ca. $4,5\text{ }\mu\text{m}$ und zeigte eine spezifische Oberfläche von etwa $540\text{ m}^2/\text{g}$. Weiterführende Betrachtungen zur Mutterverbindung NaKLSX bezüglich der Syntheseparameter zeigten, dass lediglich aus Gelen mit einem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von $\leq 2,2$, einem $\text{H}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ -Verhältnis von $15 - 17$ und einem $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ -Verhältnis von $0,74 - 0,77$ röntgenografisch phasenreine Produkte resultierten. Während der Wassergehalt des Synthesegels keinen Einfluss auf die Partikelgröße ausübte, nahm diese mit steigendem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ - und $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ -Verhältnis ab. In Bezug auf die Kristallinität und die spezifische Oberfläche konnten die besten Ergebnisse bei einem kleinen $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -, einem hohen $\text{H}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ - bzw. einem hohen $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ -Verhältnis erzielt werden. Im Rahmen der Arbeit gelang ebenfalls die Synthese röntgenografisch phasenreiner NaKLSX-Proben unter Verwendung einer modernen Labormikrowelle mit erheblicher

Zeitersparnis (Halbierung der Reaktionszeit gegenüber klassischer Synthese im Autoklav). Die spezifische Oberfläche des Materials aus der Labormikrowelle betrug $463 \text{ m}^2/\text{g}$ bei sonst vergleichbaren Materialeigenschaften gegenüber der konventionellen Synthese im Autoklav. Aus den Untersuchungen zum Ionenaustausch mittels verschiedener lithiumsalzhaltiger, wässriger Lösungen ging hervor, dass das kommerziell preiswert erhältliche Lithiumnitrat (LiNO_3) mit einem resultierenden Lithium-Austauschgrad von 98 % eine sehr hohe Effektivität besaß und gegenüber dem standardmäßig eingesetzten Lithiumchlorid eine kostengünstigere Alternative darstellte. Die chemische Zusammensetzung des durch Ionenaustausch von NaKLSX mit LiNO_3 synthetisierten LiLSX konnte mittels Elementaranalyse zu einem Verhältnis von $\text{Li}:\text{Si}:\text{Al} = 1:1:1$ bestimmt werden. Untersuchungen mithilfe der Wasserdampfphysorption bestätigten den ausgeprägten hydrophilen Charakter des Materials. Stickstoffphysorptionsmessungen ergaben eine spezifische Oberfläche von $591 \text{ m}^2/\text{g}$, wobei dieser Wert im Vergleich zum NaKLSX ($540 \text{ m}^2/\text{g}$) höher war, was auf den kleineren Ionenradius von Lithium zurückzuführen war. Thermische Analysen von LiLSX wiesen auf eine Strukturstabilität bis 750°C hin. Die industrierelevanten adsorptiven Eigenschaften wurden mit den Methoden der Stickstoff- und Sauerstoffphysorption im Hochdruckbereich untersucht. Die Ergebnisse zeigten, dass mit kleiner werdendem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis, steigendem Wassergehalt und steigender Alkalinität das adsorptive Vermögen zunahm. Diese Befunde korrelierten sehr gut mit den adsorptiven Eigenschaften im Tiefdruckbereich. Der beobachtete Trend spiegelte sich in den Stickstoffkapazitäten (max. $1,3 \text{ mmol/g}$) und N_2/O_2 -Selektivitäten (max. 2,36) wieder. Im Vergleich zeigten die Ergebnisse der LiLSX-Referenzprobe eine geringere Stickstoffkapazität ($0,9 \text{ mmol/g}$) und N_2/O_2 -Selektivität (1,96). Die Ergebnisse für die Probe aus der Labormikrowelle waren mit denen der LiLSX-Referenz vergleichbar. In Untersuchungen zur adsorptiven Luftzerlegung konnte allgemein beobachtet werden, dass mit zunehmendem Volumenstrom der Durchbruch von Stickstoff schneller erfolgte und zu einer kleineren Massentransferzone führte. Messungen bei konstantem Volumenstrom zeigten, dass mit zunehmendem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis, abnehmendem Wassergehalt und sinkender Alkalinität der Stickstoff schneller durchbrach. Die resultierenden Stickstoffkapazitäten betrugen bis zu $2,09 \text{ mmol/g}$. Die Abweichungen der Stickstoffkapazitäten aus den Hochdruckadsorptionsmessungen und den Durchbruchkurven der Luftzerlegung konnten auf die unterschiedlich verwendeten Aktivierungstemperaturen der jeweiligen Messmethode zurückgeführt werden. Ebenso erfolgreich wie im Fall von LiLSX gestaltete sich die Synthese röntgenografisch phasenreiner Proben von ZSM-5 über die bereits erwähnte Hydrothermalmethode. In diesem

Fall konnte gezeigt werden, dass sowohl die Reaktionstemperatur als auch die Kristallisationszeit, nicht aber die Alterungszeit, Einfluss auf die Partikelgröße bzw. auf die spezifische Oberfläche ausübten. Die Partikelgröße nahm mit steigender Reaktionstemperatur und längerer Kristallisationszeit zu, während die spezifische Oberfläche mit steigender Reaktionstemperatur und kürzerer Kristallisationszeit abnahm. Weitere Untersuchungen hinsichtlich der Synthesegelparameter zeigten, dass bei gleicher Reaktionstemperatur und Kristallisationszeit ausschließlich das $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis die Partikelmorphologie bestimmte. Aluminiumreiche ZSM-5-Proben wiesen rauhe, kugelförmige Partikel auf, während aluminiumarme ZSM-5-Proben glatte, quaderförmige Partikel enthielten. Die Partikelgröße wurde vorwiegend durch die Alkalinität, d. h. den Wasser- bzw. Natriumgehalt, des Synthesegels bestimmt. Das Templatverhältnis übte derweil keinen Einfluss auf die Materialeigenschaften von ZSM-5 aus, wobei es für die vollständige Kristallisation einer Mindesttemplatmenge bedurfte. Die synthetisierten Proben zeigten mit einem $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ -Verhältnis von 36 und einem $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ -Verhältnis von 0,11 – 0,13 die besten Resultate in Bezug auf Partikelgröße und spezifische Oberfläche. Weiterführende Versuche zu einer templatfreien Synthese von ZSM-5 ergaben keine röntgenografisch phasenreinen Produkte. In Ergänzung zu Proben mit Partikelgrößen im Mikrometerbereich wurde die Synthese nanoskaliger Materialien im Autoklav und in der Labormikrowelle untersucht. Die Proben, welche in der Labormikrowelle synthetisiert wurden, zeigten gegenüber Proben aus dem Autoklav kleinere Partikelgrößen aufgrund kürzerer Reaktionszeiten. Das $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis der ZSM-5-Materialien wurde mithilfe der Elementaranalyse bestimmt und korrelierte jeweils sehr gut mit dem eingestellten Verhältnis im Synthesegel. Entscheidend für Partikelmorphologie und Isothermenverlauf bei der Stickstoffphysisorption war das $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis. Unabhängig von der Kristallisationsmethode (Stahlautoklav bzw. Labormikrowelle) und dem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis konnten für alle mikro- und nanoskaligen Proben von ZSM-5 eine spezifische Oberfläche von ca. $370 \text{ m}^2/\text{g}$ sowie ein Mikroporenvolumen von $0,18 \text{ cm}^3/\text{g}$ bestimmt werden. Mittels Wasserdampfphysisorption konnte die Hydrophilie von ZSM-5 gezeigt werden, wobei der ZSM-5 im Vergleich zum LiLSX, aufgrund des geringeren Aluminiumgehalts in der Zeolithstruktur deutlich weniger hydrophil war. TPAD-Messungen zeigten, dass mit zunehmendem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis (geringerer Aluminiumgehalt im Zeolithgitter) die Gesamtacidität abnahm und die aciden Eigenschaften vollkommen unabhängig von der Partikelgröße waren. Thermochemische Untersuchungen zeigten ferner eine thermische Stabilität von ZSM-5 bis 1000°C . Ergänzend zur chemischen Charakterisierung wurden die industrierelevanten katalytischen Eigenschaften

im Labormaßstab anhand des MTO-Prozesses untersucht. Hierbei ließ sich feststellen, dass das $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis den größten Einfluss auf die Katalysatoraktivität und die Produktselektivität ausübte. Proben mit einem hohen $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis wiesen lange Katalysatorlaufzeiten sowie die bevorzugte Bildung von Propen und Buten auf, während gleichzeitig der Anteil an aromatischen Kohlenwasserstoffen im Produktgas sank. Die Gesamtausbeuten an Ethen, Propen und Buten betrugen in Abhängigkeit vom $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis 72 – 82 %. Zusätzlich war eine deutliche Steigerung des Propen/Ethen-Verhältnisses mit zunehmendem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis zu beobachten. Im direkten Vergleich zeigten die Ergebnisse einer ZSM-5-Referenzprobe eine ähnliche Katalysatoraktivität, aber eine geringere Olefinselektivität mit einer Gesamtausbeute an leichten Olefinen (Ethen, Propen, Buten) von 58 %. Aus Untersuchungen zur katalytischen Methanolumsetzung unter Verwendung von Proben mit unterschiedlichem Wasser-, Templat- und Natriumgehalt konnte abgeleitet werden, dass die Katalysatoraktivität mit zunehmender Partikelgröße abnimmt und gleichzeitig der Einfluss auf die Produktselektivitäten geringfügig ist. Bei Betrachtung des resultierenden Propen/Ethen-Verhältnisses wurden die besten Ergebnisse bei einem geringen Wasser- bzw. hohen Templatgehalt erhalten, während das Verhältnis unabhängig vom Natriumgehalt annähernd konstant war. Entgegen den Erwartungen zeigten nanoskalige ZSM-5-Materialien keine verbesserten Katalysatoraktivitäten im Vergleich zu mikroskaligen Proben. Ein signifikanter Einfluss auf die Produktselektivität konnte ebenfalls nicht festgestellt werden. Die Ergebnisse der Untersuchungen zu den katalytischen Eigenschaften der in der Labormikrowelle synthetisierten Proben zeigten, in Analogie zu konventionell im Stahlautoklav synthetisierten Proben, vergleichbare Katalysatoraktivitäten und Produktselektivitäten.

Gegenstand im Teil *Kathodenmaterialien* war die Hydrothermalsynthese sowie die festkörperanalytische und elektrochemische Charakterisierung verschiedener Lithium-Übergangsmetalloxide, die für die industrielle Anwendung in Lithium-Ionen-Batterien relevant sind. Der Fokus lag auf der Synthese der Übergangsmetalloxide aus deren wässrigen Lösungen, welche direkt hydrothermal in einem Stahlautoklav bzw. einer Labormikrowelle umgesetzt wurden. Für die durchgeführten Untersuchungen wurden die Kathodenmaterialien des Verbindungstyps LiMO_2 ($M = \text{Co}, \text{Mn}$) und LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}$) gewählt.

Die zunächst im Autoklav synthetisierten Übergangsmetalloxide wurden entsprechend der literaturbekannten Vorschriften erfolgreich nach 48 h bei 200 °C erhalten. Analog wurden Synthesen in einer Labormikrowelle durchgeführt, wobei es nach umfangreichen

methodischen Arbeiten gelang, Syntheseprotokolle für die Darstellung röntgenografisch phasenreiner Proben aufzustellen. Entsprechend dieser Vorschriften konnten LiMO_2 -Materialien bereits nach 2 h bei 200 °C und LiMPO_4 -Materialien nach lediglich 15 min bei 150 °C erfolgreich synthetisiert werden. Alle Proben zeigten anhand von Röntgenpulverdiffraktogrammen sehr gute Kristallinitäten. REM-Untersuchungen zeigten für LiCoO_2 hexagonale Plättchen, für LiMnO_2 blockähnliche Partikel und für LiFePO_4 sowie LiMnPO_4 rautenförmige Partikel. Dabei ließen sich sowohl für Proben aus dem Stahlautoklav als auch für Proben aus der Labormikrowelle gleiche Morphologien beobachten, wobei die Kristallite der Mikrowellenproben deutlich kleinere Partikelgrößen aufwiesen, was auf die kürzeren Reaktionszeiten zurückzuführen war. Messungen mittels Stickstoffphysisorption zeigten für Proben mit kleineren Partikelgrößen höhere spezifische Oberflächen (Labormikrowelle: $6 \text{ m}^2/\text{g}$; Stahlautoklav: $3 \text{ m}^2/\text{g}$). Die dazugehörigen Isothermenverläufe konnten in allen Fällen gemäß der IUPAC-Klassifizierung dem Typ II zugeordnet werden, welcher charakteristisch für unporöse Substanzen ist. Die Elementaranalyse bestätigte die chemische Zusammensetzung der synthetisierten Übergangsmetalloxide und wies ein Li/M -Verhältnis von nahezu eins auf. Die für die Anwendung in Lithium-Ionen-Batterien geforderte hohe thermische Stabilität der Kathodenmaterialien konnte durch thermochemische Messungen gezeigt werden. Während für LiFePO_4 die Oxidation des Eisens bereits bei einer Temperatur von ca. 260 °C einsetzte, die thermische Zersetzung von LiMnO_2 bei ca. 475 °C eintrat, waren LiCoO_2 und LiMnPO_4 bis zur maximal gemessenen Temperatur von 1000 °C thermisch stabil. Die elektrochemische Charakterisierung der Materialien erfolgte mithilfe des potentiostatischen und galvanostatischen Zyklisierens. Die aufgenommenen Zyklovoltammogramme bestätigten die gute Interkalationsfähigkeit der Materialien. Anhand der beim Laden und Entladen der Batterie auftretenden Strommaxima wurde die Reversibilität der Ein- und Auslagerung von Lithiumionen in die Kristallstruktur gezeigt. Die Ergebnisse des galvanostatischen Zyklisierens zeigten für die Proben, welche in der Labormikrowelle synthetisiert wurden, gegenüber den Proben aus dem Autoklav höhere spezifische Kapazitäten und Stromausbeuten. Dieses bessere elektrochemische Verhalten wurde auf die kleineren Kristallitgrößen (kurze Diffusionswege für Ladungstransport) zurückgeführt. Alle Materialien wiesen durchgängig gute Zyklenstabilitäten auf. Neben den genannten verbesserten elektrochemischen Eigenschaften gegenüber der konventionellen Synthesemethode (Stahlautoklav) konnte unter Verwendung der Mikrowellentechnologie ein kosten- und energieeffizienterer Zugang zu diesen Materialien entwickelt werden.

7 **Ausblick**

Eine sinnvolle Fortführung der präsentierten Arbeiten läge in der Modifikation der untersuchten Materialsysteme hinsichtlich der Verbesserung der adsorptiven, katalytischen und elektrochemischen Eigenschaften. Die dabei erworbenen Erkenntnisse könnten ebenso auf bekannte Materialsysteme übertragen werden. Großes Potential bietet hierbei der vorgestellte, neuartige Weg der mikrowellenunterstützten Niedrigtemperatursynthese als eine zeit- und energieeffiziente Alternative zu den konventionellen Syntheseverfahren. Diesbezüglich sind für die universelle Anwendung der mikrowellenunterstützten Synthese in Anbetracht der noch recht jungen Technologie weiterführende Untersuchungen bzw. Optimierungen vorhandener Ergebnisse notwendig. Bezüglich der Energiespeicherung sollte ein zukünftiger Arbeitsschwerpunkt die Modifikation der Kathodenoberflächen sein, um die sich negativ auf die elektrochemischen Eigenschaften auswirkende Volumenexpansion während der elektrochemischen Reaktion zu verringern bzw. gänzlich zu umgehen. Hohes Potential für die Steigerung der Stabilität von Elektrodenoberflächen (Verringerung der Volumenausdehnung) wird in der Beschichtung der interkalationsfähigen Kathodenmaterialien^[238] oder in der Verwendung nanokristalliner Materialien^[239] gesehen. Nicht zuletzt sollte mit dem Ziel einer gesteigerten Leistungsfähigkeit, Lebensdauer und Sicherheit der Lithium-Ionen-Batterie die Entwicklung neuer Elektrodenmaterialien^[240-243] und Elektrolyte^[77,244] auf Basis der in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Ergebnisse vorangetrieben werden.

8 Literaturverzeichnis

- [1] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, de Gruyter, **1995**.
- [2] H.-P. Riquarts, P. Leitgeb, *Chem. Ing. Tech.* **1985**, 57, 843.
- [3] F. R. Fitch, M. Bülow, A. F. Ojo, U.S. Patent 5 464 467, 1995.
- [4] M. Stöcker, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, 29, 3.
- [5] G. F. Froment, W. J. H. Dehertog, A. J. Marchi, *Catalysis* **1992**, 9, 1.
- [6] J. D. Sherman, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1999**, 96, 3471.
- [7] International Energy Agency, *World Energy Outlook 2010*.
- [8] D. U. Sauer, *Solarzeitalter* **2006**, 4, 12.
- [9] A. F. Cronstedt, *Akad. Handl. Stockholm* **1756**, 18, 120.
- [10] W. Loewenstein, *Am. Mineral.* **1954**, 39, 92.
- [11] Ch. Baerlocher, L. B. McCusker, D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types*, 6th revised edition, Elsevier, Amsterdam, **2007**.
- [12] H. van Bekkum, E. M. Flanigen, P. A. Jacobs, J. C. Jansen, *Introduction to Zeolite Science and Practice*, Vol. 137, 2nd completely revised and expanded Edition, Elsevier, Amsterdam, **2001**.
- [13] R. M. Barrer, *Pure Appl. Chem.* **1979**, 51, 1091.
- [14] L. B. McCusker, F. Liebau, G. Engelhardt, *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 381.
- [15] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10834.
- [16] www.iza-online.org.
- [17] H. Robson, K. P. Lillerud, *Verified Syntheses of Zeolitic Materials*, 2nd revised edition, Elsevier, Amsterdam, **2001**.
- [18] L. Puppe, *Chemie in unserer Zeit* **1986**, 20, 117.
- [19] D. Kalló, H. S. Sherry, *Occurrence, properties and utilization of natural zeolites*, Budapest: Akad. Kiadó, **1988**.
- [20] L. Puppe, W. Büchner, *Naturwissenschaften* **1984**, 71, 192.
- [21] W. Reschetilowski, H. Toufar, *Wiss. Z. TU Dresden* **2007**, 56, 67.
- [22] A. Hauer, *Chem. Ing. Tech.* **2010**, 82, 1075.
- [23] P. Berth, G. Jakobi, E. Schmadel, M. J. Schwuger, C. H. Krauch, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 115.

- [24] J. Weitkamp, *Solid State Ionics* **2000**, 131, 175.
- [25] M. Feuerstein, R. F. Lobo, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 2197.
- [26] A. Wozniak, B. Marler, K. Angermund, H. Gies, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 5968.
- [27] G. H. Köhl, *Zeolites* **1987**, 7, 451.
- [28] I. Pápai, A. Goursot, F. Fajula, D. Plee, J. Weber, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 12925.
- [29] D. W. McKee, U.S. Patent 3 140 933, 1964.
- [30] C. C. Chao, U.S. Patent 4 859 217, 1989.
- [31] J. Hua, Z. Bi-Ying, X. You-Chang, *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2002**, 18, 577.
- [32] J. F. Kirner, U.S. Patent 5 268 023, 1993.
- [33] J.-B. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2003**, 24, 1814.
- [34] G. T. Kokotailo, S. L. Lawton, D. H. Olson, W. M. Meier, *Nature* **1978**, 272, 437.
- [35] D. H. Olson, G. T. Kokotailo, S. L. Lawton, W. M. Meier, *J. Phys. Chem.* **1981**, 85, 2238.
- [36] E. L. Wu, S. L. Lawton, D. H. Olson, Jr. A. C. Rohrman, G. T. Kokotailo, *J. Phys. Chem.* **1979**, 83, 2777.
- [37] H. van Koningsveld, J. C. Jansen, H. van Bekkum, *Zeolites* **1990**, 10, 235.
- [38] R. J. Argauer, G. R. Landolt, U.S. Patent 3 702 886, 1972.
- [39] B. Qian, G. Guo, X. Wang, Y. Zeng, Y. Sun, Y. Long, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 4164.
- [40] M. A. Uguina, A. de Lucas, F. Ruiz, D. P. Serrano, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, 34, 451.
- [41] S. Sang, F. Chang, Z. Liu, C. He, Y. He, L. Xu, *Catal. Today* **2004**, 93-95, 729.
- [42] O. A. Fouad, R. M. Mohamed, M. S. Hassan, I. A. Ibrahim, *Catal. Today* **2006**, 116, 82.
- [43] R. W. Grose, E. M. Flanigen, U.S. Patent 4 257 885, 1981.
- [44] S. D. Kim, S. H. Noh, K. H. Seong, W. J. Kim, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, 72, 185.
- [45] K. Tanabe, W. F. Hölderich, *Appl. Catal., A* **1999**, 181, 399.
- [46] J. B. Uytterhoeven, L. G. Christner, W. K. Hall, *J. Phys. Chem.* **1965**, 69, 2117.
- [47] S. M. Csicsery, *Zeolites* **1984**, 4, 202.
- [48] R. V. Jasra, N. V. Choudary, S. G. T. Bhat, *Sep. Sci. Technol.* **1991**, 26, 885.
- [49] D. M. Ruthven, S. Farooq, K. S. Knaebel, *Pressure Swing Adsorption*, WILEY-VCH, New York, **1993**.

- [50] B. Lohrengel, *Einführung in die thermischen Trennverfahren*, Oldenbourg, München, **2007**.
- [51] C. G. Coe, S. M. Kuznicki, U.S. Patent 4 481 018, 1984.
- [52] S. Sircar, J. W. Zondlo, U.S. Patent 4 013 429, 1977.
- [53] S. Sircar, U.S. Patent 4 756 723, 1988.
- [54] M. S. A. Baksh, E. S. Kikkinides, R. T. Yang, *Sep. Sci. Technol.* **1992**, 27, 277.
- [55] C. G. Coe, J. F. Kirner, R. Pierantozzi, T. R. White, U.S. Patent 5 152 813, 1992.
- [56] C. G. Coe, J. F. Kirner, R. Pierantozzi, T. R. White, U.S. Patent 5 258 058, 1993.
- [57] R. T. Yang, Y. D. Chen, J. D. Peck, N. Chen, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35, 3093.
- [58] C. D. Chang, A. J. Silvestri, *J. Catal.* **1977**, 47, 249.
- [59] C. D. Chang, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **1983**, 25, 1.
- [60] C. D. Chang, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **1984**, 26, 323.
- [61] M. Rothaemel, H.-D. Holtmann, *Erdöl Erdgas Kohle* **2002**, 5, 234.
- [62] C. Kern, A. Jess, *Chem. Ing. Tech.* **2006**, 78, 1033.
- [63] J. F. Haw, W. Song, D. M. Marcus, J. B. Nicholas, *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 317.
- [64] W. Wang, Y. Jiang, M. Hunger, *Catal. Today* **2006**, 113, 102.
- [65] P. W. Goguen, T. Xu, D. H. Barich, T. W. Skloss, W. Song, Z. Wang, J. B. Nicholas, J. F. Haw, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2650.
- [66] D. Lesthaeghe, V. Van Speybroeck, G. B. Marin, M. Waroquier, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, 46, 8832.
- [67] I. M. Dahl, S. Kolboe, *Catal. Lett.* **1993**, 20, 329.
- [68] I. M. Dahl, S. Kolboe, *J. Catal.* **1994**, 149, 458.
- [69] I. M. Dahl, S. Kolboe, *J. Catal.* **1996**, 161, 304.
- [70] U. Olsbye, M. Bjørgen, S. Svelle, K.-P. Lillerud, S. Kolboe, *Catal. Today* **2005**, 106, 108.
- [71] W. Song, D. M. Marcus, H. Fu, J. O. Ehresmann, J. F. Haw, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 3844.
- [72] W. Wang, A. Buchholz, M. Seiler, M. Hunger, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 15260.
- [73] M. Guisnet, P. Magnoux, *Appl. Catal., A* **2001**, 212, 83.
- [74] D. Mores, E. Stavitski, M. H. F. Kox, J. Kornatowski, U. Olsbye, B. M. Weckhuysen, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 11320.
- [75] B. Scrosati, J. Garche, *J. Power Sources* **2010**, 195, 2419.
- [76] M. Winter, J. O. Besenhard, *Chemie in unserer Zeit* **1999**, 33, 320.
- [77] K. Xu, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4303.

- [78] M. Wohlfahrt-Mehrens, *Lithium-Batterien*, Angewandte Elektrochemie, Die Aktuelle Wochenschau der GDCh, **2006**.
- [79] M. S. Whittingham, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4271.
- [80] T. A. Hewston, B. L. Chamberland, *J. Phys. Chem. Solids* **1987**, *48*, 97.
- [81] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.* **1980**, *15*, 783.
- [82] M. G. S. R. Thomas, W. I. F. David, J. B. Goodenough, P. Groves, *Mater. Res. Bull.* **1985**, *20*, 1137.
- [83] R. Chen, M. S. Whittingham, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, L64.
- [84] T. Nagaura, K. Tozawa, *Prog. Batt. Solar Cells* **1990**, *9*, 209.
- [85] C. Delmas, I. Saadoune, *Solid State Ionics* **1992**, *53-56*, 370.
- [86] A. R. Armstrong, R. Gitzendanner, A. D. Robertson, P. G. Bruce, *Chem. Commun.* **1998**, 1833.
- [87] E. Rossen, C. D. W. Jones, J. R. Dahn, *Solid State Ionics* **1992**, *57*, 311.
- [88] Z. Liu, A. Yu, J. Y. Lee, *J. Power Sources* **1999**, *81-82*, 416.
- [89] M. M. Thackeray, W. I. F. David, P. G. Bruce, J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.* **1983**, *18*, 461.
- [90] W. F. Howard, R. M. Spotnitz, *J. Power Sources* **2007**, *165*, 887.
- [91] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 1188.
- [92] Z. Chen, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, A1184.
- [93] B. Scrosati, *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 2461.
- [94] G. Eichinger, G. Semrau, *Chemie in unserer Zeit* **1990**, *24*, 32.
- [95] M. M. Thackeray, *J. Am. Ceram. Soc.* **1999**, *82*, 3347.
- [96] E. Ferg, R. J. Gummow, A. de Kock, M. M. Thackeray, *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, L147.
- [97] J. Hassoun, S. Panero, B. Scrosati, *Fuel Cells* **2009**, *9*, 277.
- [98] F. Wang, M. Zhao, X. Song, *J. Power Sources* **2008**, *175*, 558.
- [99] M. Broussely, G. Archdale, *J. Power Sources* **2004**, *136*, 386.
- [100] J.-M. Tarascon, M. Armand, *Nature* **2001**, *414*, 359.
- [101] S.-T. Myung, Y. Sasaki, S. Sakurada, Y.-K. Sun, H. Yashiro, *Electrochim. Acta* **2009**, *55*, 288.
- [102] P. Arora, Z. Zhang, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4419.
- [103] S. S. Zhang, *J. Power Sources* **2007**, *164*, 351.

- [104] E. Antolini, *Solid State Ionics* **2004**, 170, 159.
- [105] H.-J. Kim, Y. U. Jeong, J.-H. Lee, J.-J. Kim, *J. Power Sources* **2006**, 159, 233.
- [106] W. D. Johnston, R. R. Heikes, D. Sestrich, *J. Phys. Chem. Solids* **1958**, 7, 1.
- [107] T. Ohzuku, A. Ueda, *J. Electrochem. Soc.* **1994**, 141, 2972.
- [108] C. Lagergren, A. Lundblad, B. Bergman, *J. Electrochem. Soc.* **1994**, 141, 2959.
- [109] M. Carewska, A. Di Bartolomeo, S. Scaccia, *Thermochim. Acta* **1995**, 269/270, 491.
- [110] J. N. Reimers, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **1992**, 139, 2091.
- [111] M. Tabuchi, K. Ado, H. Kobayashi, H. Sakaebe, H. Kageyama, C. Masquelier, M. Yonemura, A. Hirano, R. Kanno, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 199.
- [112] A. Burukhin, O. Brylev, P. Hany, B. R. Churagulov, *Solid State Ionics* **2002**, 151, 259.
- [113] M. Jo, Y.-S. Hong, J. Choo, J. Cho, *J. Electrochem. Soc.* **2009**, 156, A430.
- [114] Z. S. Peng, C. R. Wan, C. Y. Jiang, *J. Power Sources* **1998**, 72, 215.
- [115] Y.-K. Sun, *J. Power Sources* **1999**, 83, 223.
- [116] W.-S. Yoon, K.-B. Kim, *J. Power Sources* **1999**, 81-82, 517.
- [117] C.-H. Lu, P.-Y. Yeh, *Mater. Sci. Eng., B* **2001**, 84, 243.
- [118] S.-T. Myung, N. Kumagai, S. Komaba, H.-T. Chung, *J. Appl. Electrochem.* **2000**, 30, 1081.
- [119] C.-H. Lu, H.-H. Chang, Y.-K. Lin, *Ceram. Int.* **2004**, 30, 1641.
- [120] Y. Shao-Horn, S. A. Hackney, A. J. Kahaian, M. M. Thackeray, *J. Solid State Chem.* **2002**, 168, 60.
- [121] M. Antaya, K. Cearn, J. S. Preston, J. N. Reimers, J. R. Dahn, *J. Appl. Phys.* **1994**, 76, 2799.
- [122] E. Rossen, J. N. Reimers, J. R. Dahn, *Solid State Ionics* **1993**, 62, 53.
- [123] R. J. Gummow, M. M. Thackeray, W. I. F. David, S. Hull, *Mater. Res. Bull.* **1992**, 27, 327.
- [124] E. I. Santiago, P. R. Bueno, A. V. C. Andrade, C. O. Paiva-Santos, L. O. S. Bulhões, *J. Power Sources* **2004**, 125, 103.
- [125] I.-H. Oh, S.-A. Hong, *J. Mater. Sci.* **1997**, 32, 3177.
- [126] S. G. Kang, S. Y. Kang, K. S. Ryu, S. H. Chang, *Solid State Ionics* **1999**, 120, 155.
- [127] C.-H. Lu, P.-Y. Yeh, *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 599.
- [128] G. Ceder, S. K. Mishra, *Electrochem. Solid-State Lett.* **1999**, 2, 550.
- [129] Y. J. Wei, H. Ehrenberg, N. N. Bramnik, K. Nikolowski, C. Baetz, H. Fuess, *Solid State Ionics* **2007**, 178, 253.

- [130] J. N. Reimers, E. W. Fuller, E. Rossen, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, 3396.
- [131] Y.-I. Jang, B. Huang, H. Wang, D. R. Sadoway, Y.-M. Chiang, *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 3217.
- [132] R. Chitrakar, K. Sakane, A. Umeno, S. Kasaishi, N. Takagi, K. Ooi, *J. Solid State Chem.* **2002**, *169*, 66.
- [133] Y. Idemoto, T. Mochizuki, K. Ui, N. Koura, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A418.
- [134] S. Komaba, S.-T. Myung, N. Kumagai, T. Kanouchi, K. Oikawa, T. Kamiyama, *Solid State Ionics* **2002**, *152-153*, 311.
- [135] Y. Nitta, M. Nagayama, H. Miyake, A. Ohta, *J. Power Sources* **1999**, *81-82*, 49.
- [136] Q. Liu, Y. Li, Z. Hu, D. Mao, C. Chang, F. Huang, *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 7298.
- [137] Z. P. Guo, K. Konstantinov, G. X. Wang, H. K. Liu, S. X. Dou, *J. Power Sources* **2003**, *119-121*, 221.
- [138] S. Zhao, H. Liu, Q. Li, S. Ouyang, *J. Mater. Sci. Technol.* **2004**, *20*, 46.
- [139] S.-T. Myung, S. Komaba, N. Kumagai, *Solid State Ionics* **2002**, *150*, 199.
- [140] C.-H. Lu, H.-C. Wang, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2004**, *24*, 717.
- [141] J.-M. Kim, H.-T. Chung, *J. Power Sources* **2003**, *115*, 125.
- [142] A. R. Armstrong, P. G. Bruce, *Nature* **1996**, *381*, 499.
- [143] M. Tabuchi, K. Ado, H. Kobayashi, H. Kageyama, C. Masquelier, A. Kondo, R. Kanno, *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, L49.
- [144] B. Ammundsen, J. Desilvestro, T. Groutso, D. Hassell, J. B. Metson, E. Regan, R. Steiner, P. J. Pickering, *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 4078.
- [145] F. Capitaine, P. Gravereau, C. Delmas, *Solid State Ionics* **1996**, *89*, 197.
- [146] G. Vitins, K. West, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 2587.
- [147] J. M. Paulsen, C. L. Thomas, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 3560.
- [148] A. Mosbah, A. Verbaere, M. Tournoux, *Mater. Res. Bull.* **1983**, *18*, 1375.
- [149] A. Yamada, S. C. Chung, K. Hinokuma, *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, A224.
- [150] S.-M. Oh, S.-W. Oh, C.-S. Yoon, B. Scrosati, K. Amine, Y.-K. Sun, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 3260.
- [151] T. Drezen, N.-H. Kwon, P. Bowen, I. Teerlinck, M. Isono, I. Exnar, *J. Power Sources* **2007**, *174*, 949.
- [152] C. Delacourt, J. Rodríguez-Carvajal, B. Schmitt, J.-M. Tarascon, C. Masquelier, *Solid State Sci.* **2005**, *7*, 1506.
- [153] V. Koleva, R. Stoyanova, E. Zhecheva, *Mater. Chem. Phys.* **2010**, *121*, 370.

- [154] S. Okada, S. Sawa, M. Egashira, J.-I. Yamaki, M. Tabuchi, H. Kageyama, T. Konishi, A. Yoshino, *J. Power Sources* **2001**, 97-98, 430.
- [155] D. Choi, D. Wang, I.-T. Bae, J. Xiao, Z. Nie, W. Wang, V. V. Viswanathan, Y. J. Lee, J.-G. Zhang, G. L. Graff, Z. Yang, J. Liu, *Nano Lett.* **2010**, 10, 2799.
- [156] S. Yang, P. Y. Zavalij, M. S. Whittingham, *Electrochem. Commun.* **2001**, 3, 505.
- [157] Y. Wang, Y. Yang, Y. Yang, H. Shao, *Solid State Commun.* **2010**, 150, 81.
- [158] J. Chen, S. Wang, M. S. Whittingham, *J. Power Sources* **2007**, 174, 442.
- [159] J. Yang, J. J. Xu, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, 153, A716.
- [160] H. Gabrisch, J. D. Wilcox, M. M. Doeff, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2006**, 9, A360.
- [161] D.-H. Kim, J. Kim, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2006**, 9, A439.
- [162] D. Wang, H. Buqa, M. Crouzet, G. Deghenghi, T. Drezen, I. Exnar, N.-H. Kwon, J. H. Miners, L. Poletto, M. Grätzel, *J. Power Sources* **2009**, 189, 624.
- [163] I. Bilecka, M. Niederberger, *Nanoscale* **2010**, 2, 1358.
- [164] C. Gabriel, S. Gabriel, E. H. Grant, B. S. J. Halstead, D. M. P. Mingos, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 213.
- [165] C. O. Kappe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6250.
- [166] Y. Luo, *Mater. Lett.* **2007**, 61, 1873.
- [167] S. Kundu, L. Peng, H. Liang, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 6344.
- [168] J. Chen, J. Wang, X. Zhang, Y. Jin, *Mater. Chem. Phys.* **2008**, 108, 421.
- [169] J. Huang, C. Xia, L. Cao, X. Zeng, *Mater. Sci. Eng., B* **2008**, 150, 187.
- [170] Y. Tao, F. H. Gong, H. Wang, H. P. Wu, G. L. Tao, *Mater. Chem. Phys.* **2008**, 112, 973.
- [171] H. Yan, X. Huang, Z. Lu, H. Huang, R. Xue, L. Chen, *J. Power Sources* **1997**, 68, 530.
- [172] Y. Jiang, Y.-J. Zhu, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 4361.
- [173] O. Palchik, R. Kerner, A. Gedanken, A. M. Weiss, M. A. Slifkin, V. Palchik, *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 874.
- [174] R. Kerner, O. Palchik, A. Gedanken, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 1413.
- [175] C. R. Patra, G. Alexandra, S. Patra, D. S. Jacob, A. Gedanken, A. Landau, Y. Gofer, *New J. Chem.* **2005**, 29, 733.
- [176] S. H. Jhung, J. W. Yoon, J.-S. Hwang, A. K. Cheetham, J.-S. Chang, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 4455.
- [177] A. V. Murugan, T. Muraliganth, A. Manthiram, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 14665.

- [178] Y. Hu, C. Liu, Y. Zhang, N. Ren, Y. Tang, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *119*, 306.
- [179] M. D. Romero, J. M. Gómez, G. Ovejero, A. Rodríguez, *Mater. Res. Bull.* **2004**, *39*, 389.
- [180] O. G. Somani, A. L. Choudhari, B. S. Rao, S. P. Mirajkar, *Mater. Chem. Phys.* **2003**, *82*, 538.
- [181] L. Chen, C. Yuan, B. Gao, S. Chen, X. Zhang, *J. Solid State Electrochem.* **2009**, *13*, 1925.
- [182] T. Druzhinina, S. Hoeppener, U. S. Schubert, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2819.
- [183] F. Rouquérol, J. Rouquérol, K. Sing, *Adsorption by Powders & Porous Solids*, Academic Press, **1999**.
- [184] J. U. Keller, R. Staudt, *Gas Adsorption Equilibria - Experimental Methods and Adsorption Isotherms*, Springer, Siegen, **2005**.
- [185] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603.
- [186] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, *40*, 1361.
- [187] S. Brunauer, P. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.
- [188] M. Thommes, *Chem. Ing. Tech.* **2010**, *82*, 1059.
- [189] B. C. Lippens, J. H. de Boer, *J. Catal.* **1965**, *4*, 319.
- [190] C. Lastoskie, K. E. Gubbins, N. Quirke, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4786.
- [191] J. Seifert, G. Emig, *Chem. Ing. Tech.* **1987**, *59*, 475.
- [192] A. P. Terzyk, P. A. Gauden, G. Rychlicki, R. Wojsz, *Langmuir* **1999**, *15*, 285.
- [193] M. M. K. Salem, P. Braeuer, M. v. Szombathely, M. Heuchel, P. Harting, K. Quitzsch, M. Jaroniec, *Langmuir* **1998**, *14*, 3376.
- [194] D. D. Do, H. D. Do, *Carbon* **2003**, *41*, 1777.
- [195] S. R. Jale, M. Bülow, F. R. Fitch, N. Perelman, D. Shen, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 5272.
- [196] M. L. Zanota, N. Heymans, F. Gilles, B. L. Su, M. Frère, G. De Weireld, *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 448.
- [197] S. L. Flegler, J. W. Heckman, K. L. Klomparens, *Elektronenmikroskopie*, Spektrum, Heidelberg, **1995**.
- [198] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823.
- [199] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, 3., völlig überarb. und erw. Aufl., WILEY-VCH, Weinheim, **1998**.

- [200] P. A. Jacobs, J. A. Martens, *Synthesis Of High-Silica Aluminosilicate Zeolites*, Vol. 33, Elsevier, Amsterdam, **1987**.
- [201] E. Biemmi, T. Bein, *Langmuir* **2008**, 24, 11196.
- [202] V. Dondur, R. Dimitrijevic, N. Petranovic, *J. Mater. Sci.* **1988**, 23, 4081.
- [203] G. Cruciani, *J. Phys. Chem. Solids* **2006**, 67, 1973.
- [204] A. D. Buckingham, R. L. Disch, D. A. Dunmur, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 3104.
- [205] Y. Cheng, R. H. Liao, J. S. Li, X. Y. Sun, L. J. Wang, *J. Mater. Process. Technol.* **2008**, 206, 445.
- [206] K. Nakai, J. Sonoda, M. Yoshida, M. Hakuman, H. Naono, *Adsorption* **2007**, 13, 351.
- [207] K. Nakai, M. Hakuman, M. Yoshida, Y. Senda, H. Naono, W. Yasushi, Y. Kubota, A. Hori, K. Kuwana, T. C. Kobayashi, J. Kim, K. Kato, M. Takada, R. Matsudo, S. Kitagawa, *Phase transition of MFI Zeolite by N₂ and Ar gas adsorption*, Vortrag bei IZC 16 - IMMS 7, Sept. 4-9 2010, Sorrento (Italien).
- [208] K. S. W. Sing, R. T. Williams, *Part. Part. Syst. Charact.* **2004**, 21, 71.
- [209] L. Rodríguez-González, F. Hermes, M. Bertmer, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, U. Simon, *Appl. Catal., A* **2007**, 328, 174.
- [210] L. Rodríguez-González, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, U. Simon, *Solid State Ionics* **2008**, 179, 1968.
- [211] L. Shirazi, E. Jamshidi, M. R. Ghasemi, *Cryst. Res. Technol.* **2008**, 43, 1300.
- [212] H. Jobic, A. Tuel, M. Krossner, J. Sauer, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 19545.
- [213] P. Hoffmann, J. A. Lobo, *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, 106, 122.
- [214] I. Kiricsi, C. Flego, G. Pazzuconi, Jr. W. O. Parker, R. Millini, C. Perego, G. Bellussi, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 4627.
- [215] C. Costa, I. P. Dzikh, J. M. Lopes, F. Lemos, F. R. Ribeiro, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, 154, 193.
- [216] C. D. Chang, C. T-W. Chu, R. F. Socha, *J. Catal.* **1984**, 86, 289.
- [217] C. M. Burba, K. M. Shaju, P. G. Bruce, R. Frech, *Vib. Spectrosc.* **2009**, 51, 248.
- [218] L. Kang, M. Zhang, Z.-H. Liu, K. Ooi, *Spectrochim. Acta, Part A* **2007**, 67, 864.
- [219] N. Mijung, Y. Lee, J. Cho, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, 153, A935.
- [220] W. Tang, H. Kanoh, K. Ooi, *J. Solid State Chem.* **1999**, 142, 19.
- [221] V. Koleva, E. Zhecheva, R. Stoyanova, *J. Alloys Compd.* **2009**, 476, 950.
- [222] N. S. Norberg, R. Kostecki, *Electrochim. Acta* **2011**, 56, 9168.
- [223] J. Chen, M. S. Whittingham, *Electrochem. Commun.* **2006**, 8, 855.
- [224] S.-W. Kim, J. Kim, H. Gwon, K. Kang, *J. Electrochem. Soc.* **2009**, 156, A635.

- [225] M. Sato, S. Tajimi, H. Okawa, K. Uematsu, K. Toda, *Solid State Ionics* **2002**, 152-153, 247.
- [226] M. M. Thackeray, *Prog. Solid St. Chem.* **1997**, 25, 1.
- [227] D. Y. W. Yu, C. Fietzek, W. Weydanz, K. Donoue, T. Inoue, H. Kurokawa, S. Fujitani, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, 154, A253.
- [228] Z. Bakenov, I. Taniguchi, *J. Power Sources* **2010**, 195, 7445.
- [229] M. Inaba, Y. Iriyama, Z. Ogumi, Y. Todzuka, A. Tasaka, *J. Raman Spectrosc.* **1997**, 28, 613.
- [230] M. A. Roscher, J. Vetter, D. U. Sauer, *J. Power Sources* **2010**, 195, 3922.
- [231] F. Zhou, X. Zhao, Y. Liu, L. Li, C. Yuan, *J. Phys. Chem. Solids* **2008**, 69, 2061.
- [232] M. Park, X. Zhang, M. Chung, G. B. Less, A. M. Sastry, *J. Power Sources* **2010**, 195, 7904.
- [233] D. Wang, C. Ouyang, T. Drézen, I. Exnar, A. Kay, N.-H. Kwon, P. Gouerec, J. H. Miners, M. Wang, M. Grätzel, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, 157, A225.
- [234] C. Hu, H. Yi, H. Fang, B. Yang, Y. Yao, W. Ma, Y. Dai, *Electrochem. Commun.* **2010**, 12, 1784.
- [235] G. G. Amatucci, J. M. Tarascon, L. C. Klein, *Solid State Ionics* **1996**, 83, 167.
- [236] H. Wang, Y.-I. Jang, B. Huang, D. R. Sadoway, Y.-M. Chiang, *J. Electrochem. Soc.* **1999**, 146, 473.
- [237] J. Cho, Y. J. Kim, B. Park T.-J. Kim, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, 40, 3367.
- [238] C. Li, H. P. Zhang, L. J. Fu, H. Liu, Y. P. Wu, E. Rahm, R. Holze, H. Q. Wu, *Electrochim. Acta* **2006**, 51, 3872.
- [239] C. Jiang, E. Hosono, H. Zhou, *Nano Today* **2006**, 1, 28.
- [240] L. Ji, Z. Lin, M. Alcoutlabi, X. Zhang, *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 2682.
- [241] R. K. B. Gover, P. Burns, A. Bryan, M. Y. Saidi, J. L. Swoyer, J. Barker, *Solid State Ionics* **2006**, 177, 2635.
- [242] R. Dominko, *J. Power Sources* **2008**, 184, 462.
- [243] C. Wurm, M. Morcrette, G. Rousse, L. Dupont, C. Masquelier, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 2701.
- [244] S. S. Zhang, *J. Power Sources* **2006**, 162, 1379.

9 Abkürzungsverzeichnis

AIP	Aluminiumtriisopropylat
BET	<i>Brunauer, Emmett, Teller</i>
C ₂₌	Ethen
C ₃₌	Propen
C ₄₌	Buten
C _{1 – 4}	Methan, Ethan, Propan, Butan
C ₅	Kohlenwasserstoffe mit 5 C-Atomen (nicht aromatisch)
C ₆₊	Kohlenwasserstoffe mit ≥ 6 C-Atomen (nicht aromatisch)
C _{Arom.}	aromatische Kohlenwasserstoffe
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DME	Dimethylether
DRIFT	Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy
d _{part}	Partikelgröße
DTA	Differentialthermoanalyse
DTG	Differentialthermogravimetrie
DWA	Druckwechseladsorption
et al.	und Mitarbeiter
FAU	Faujasit (Strukturklasse der Zeolithe)
FCC	Fluid Catalytic Cracking
FT-IR	Fourier-Transformierte Infrarotspektroskopie
GC-FID	Gaschromatograph-Flammenionisationsdetektor
Gew.-%	Gewichtsprozent
HDPE	High Density Polyethylen
HT	High Temperature
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
IZA	International Zeolite Association
LSX	Low Silica X
LT	Low Temperature
LTA	Linde Typ A
m	Massenstrom
MFG	Mikroporenfüllungsgrad

MFI	Mobil Five (Strukturklasse der Zeolithe)
MOR	Mordenit
MTO	Methanol-To-Olefins
MTZ	Massentransferzone
N	Normbedingung
n	Stoffmenge
p/p_0	Relativdruck
PSA	pressure swing adsorption
PDF	Powder Diffraction File (Pulverdatenbank)
rel.	relativ
REM	Rasterelektronenmikroskopie
$S_{\text{SP-BET}}$	spezifische Oberfläche ($p/p_0 = 0,3$)
SOD	Sodalith
spez.	spezifisch
TEOS	Tetraethylorthosilikat
θ	Beugungswinkel
TPA	Tetrapropylammonium
TPAD	Temperaturprogrammierte Ammoniakdesorption
TG	Thermogravimetrie
V_{ads}	adsorbiertes Volumen
V_{mikro}	Mikroporenvolumen ($p/p_0 = 0,2$)
V_{total}	totales Porenvolumen ($p/p_0 = 0,97$)
\dot{V}	Volumenstrom
Vol.-%	Volumenprozent
VSA	vacuum swing adsorption
w. E.	willkürliche Einheit
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
ZSM-5	Zeolite Socony Mobil No. 5

10 Anhang

Anhang 1: Untersuchungen zur Synthese von NaKLSX

Silizium- und Aluminiumquellen

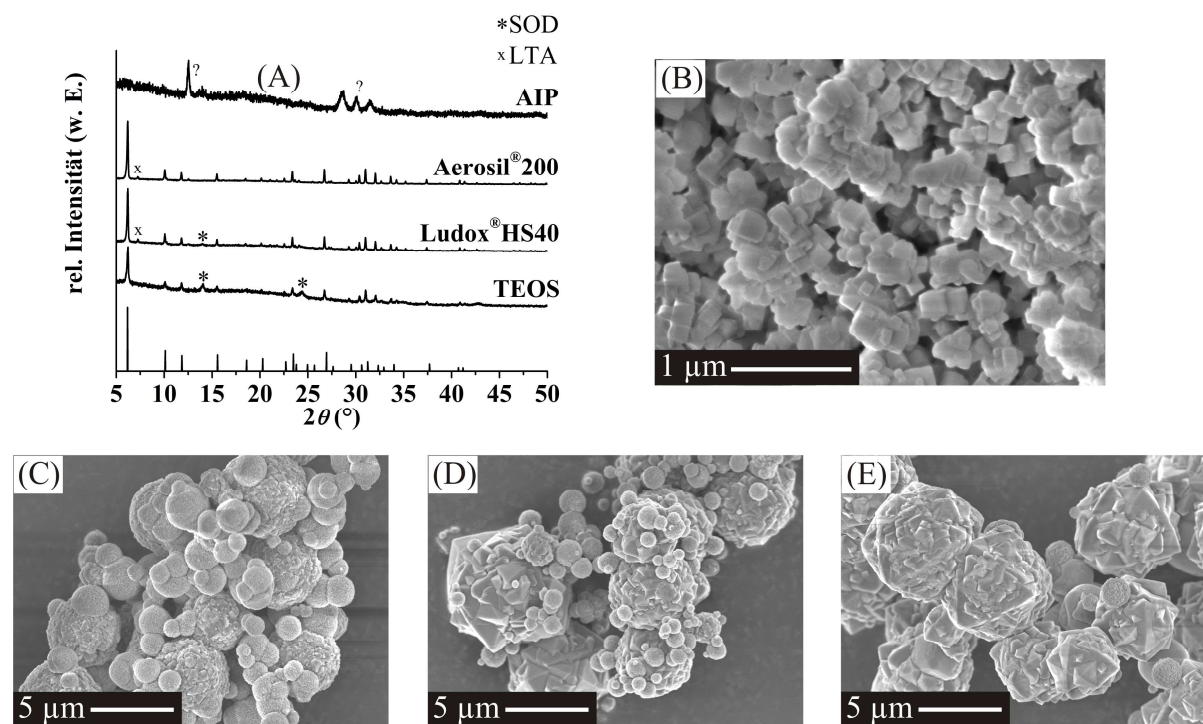


Abbildung A1-1: (A) Röntgenpulverdiffraktogramme der Produkte mit unterschiedlicher Silizium- und Aluminiumquelle; REM-Abbildungen der Proben mit (B) AIP, (C) TEOS, (D) Ludox® HS-40 und (E) Aerosil® 200 als Quellen.

Alterungs- und Kristallisationszeit

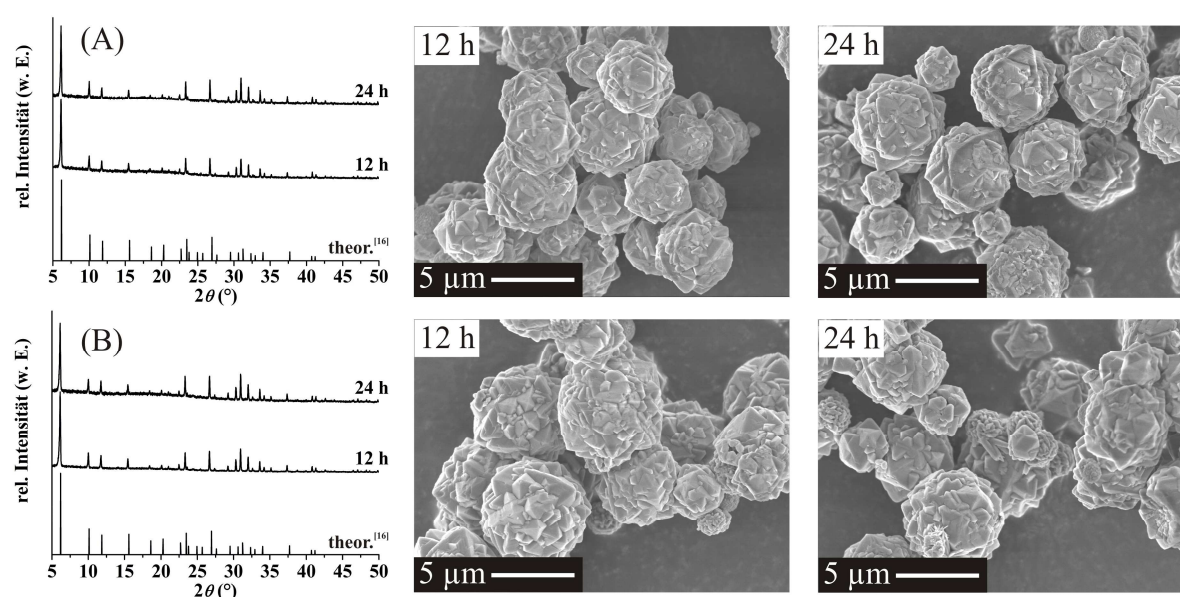


Abbildung A1-2: Röntgenpulverdiffraktogramme (links) und REM-Abbildungen (mittig, rechts) der Produkte mit unterschiedlichen (A) Alterungs- und (B) Kristallisationszeiten.

Anhang 2: Referenz LiLSX

LiLSX (CWK Chemiewerk Bad Köstritz GmbH), Pulver

Spezifikation: $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$: max. 0,02

N_2 -Adsorptionskapazität: min. 27 Nccm/g (Aktivierung bei 1 bar und 25 °C)

mittlere Teilchengröße: max. 5 μm

Glühverlust (950 °C): max. 25 °C

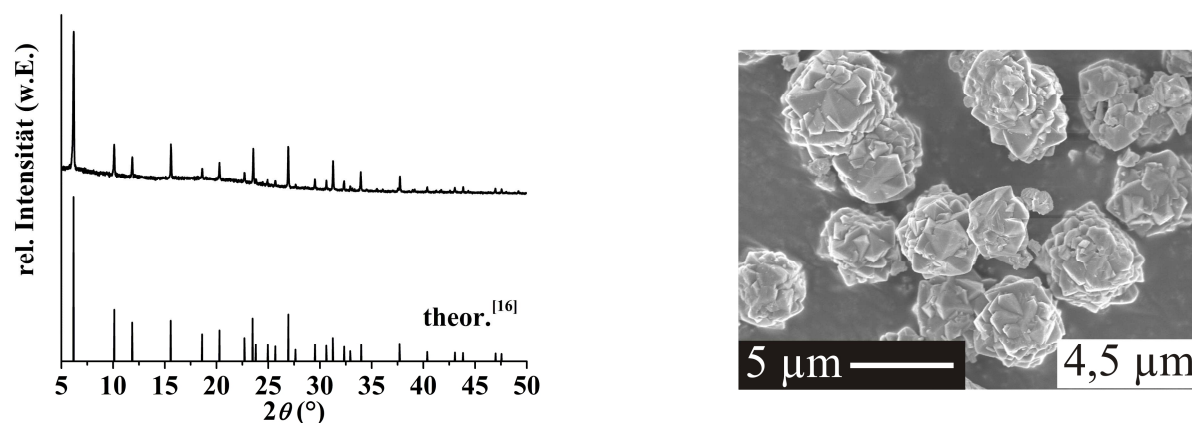


Abbildung A2-1: Röntgenpulverdiffraktogramm (links) und REM-Abbildung (rechts).

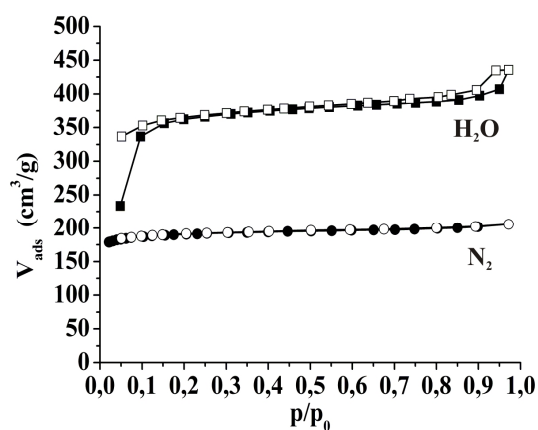


Abbildung A2-2: Stickstoff- und Wasserdampfphysisorptionsisotherme; volles Symbol = Adsorption, leeres Symbol = Desorption. $T_{\text{N}_2} = -196$ °C, $T_{\text{H}_2\text{O}} = 25$ °C.

Anhang 3: Durchbruchskurven der LiLSX-Proben

Synthesegel: $5,5\text{Na}_2\text{O}:1,65\text{K}_2\text{O}:2,2\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:122\text{H}_2\text{O}$

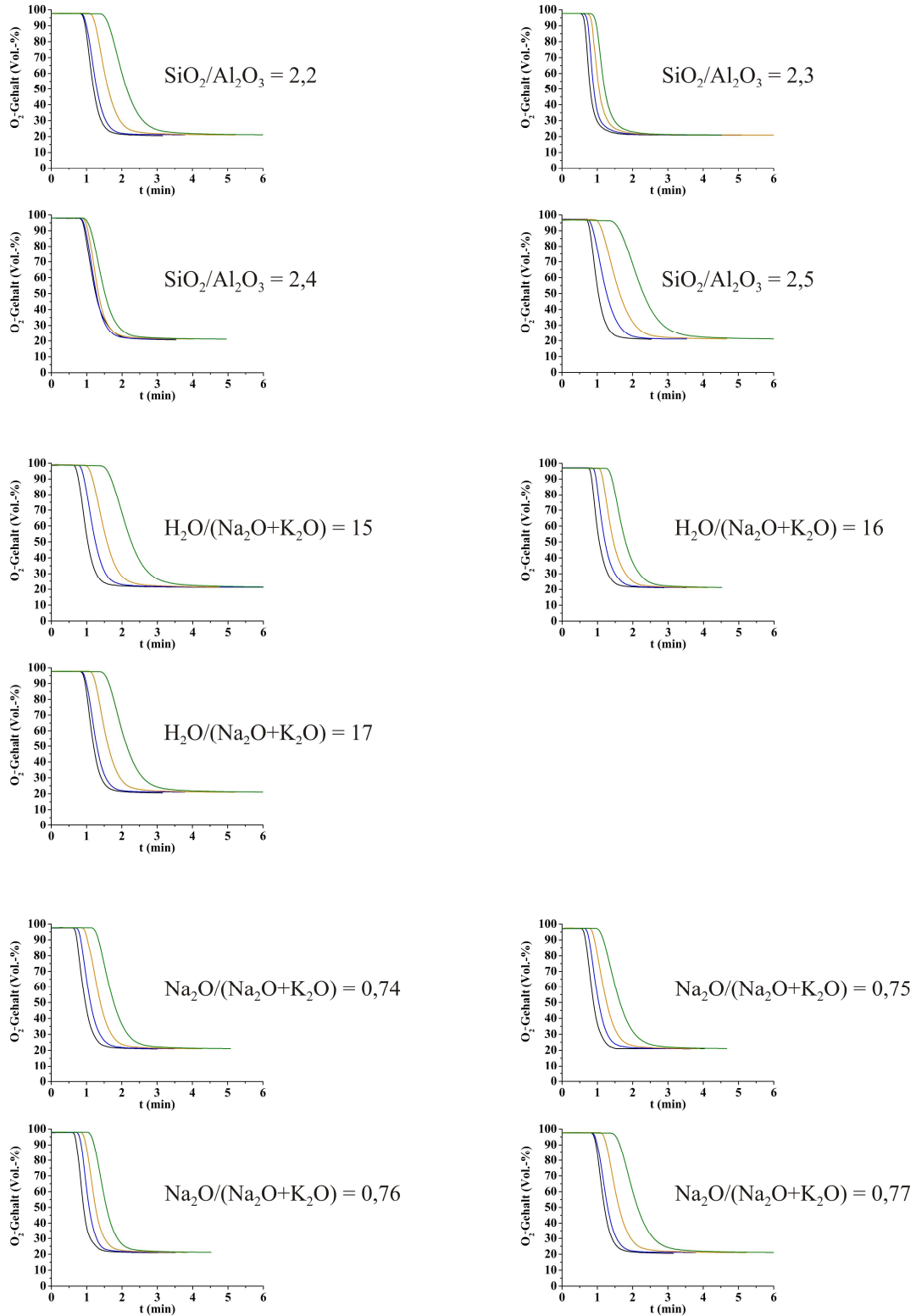


Abbildung A3: Durchbruchskurven der röntgenografisch phasenreinen LiLSX-Proben bei $p = 5$ bar und Raumtemperatur; schwarz: 500 ml/min, blau: 450 ml/min, orange: 400 ml/min, grün: 350 ml/min.

Anhang 4: Untersuchungen zur Synthese von ZSM-5



(Zusammensetzung des Synthesegels)

Alterungszeit

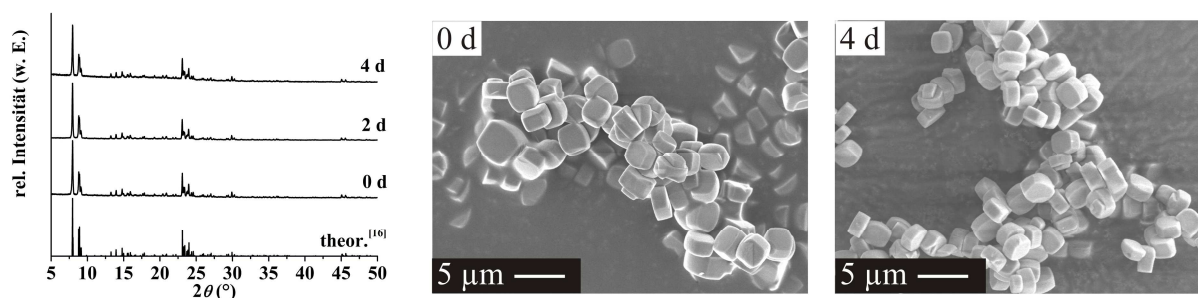


Abbildung A4-1: Röntgenpulverdiffraktogramme (links) und REM-Abbildungen (mittig, rechts) der Produkte mit unterschiedlichen Alterungszeiten.

Tabelle A4-1: Ergebnisse der Stickstoffadsorption und REM der ZSM-5-Proben mit unterschiedlichen Syntheseparametern.

		S_{SP-BET} (m ² /g)	V_{mikro} (cm ³ /g)	V_{total} (cm ³ /g)	d_{Part} (µm)
Reaktionstemperatur	130 °C	393	0,19	0,22	1,8
	150 °C	377	0,18	0,22	2,9
	170 °C	359	0,17	0,20	2,9
Alterungszeit	0 d	377	0,18	0,22	2,9
	2 d	364	0,18	0,21	2,9
	4 d	356	0,18	0,20	2,9
Kristallisationszeit	1 d	331	0,16	0,21	1,6
	2 d	358	0,17	0,20	2,2
	3 d	377	0,18	0,22	2,9
	4 d	385	0,19	0,21	3,7
	5 d	396	0,20	0,21	4,7

Anhang 5: Untersuchungen zum Existenzbereich von ZSM-5

zweite Versuchsreihe: **52Na₂O:10TPA₂O:400SiO₂:Al₂O₃:14400H₂O**

(Zusammensetzung des Synthesegels)

H₂O/SiO₂-Verhältnis

(SiO₂/Al₂O₃ = 400, TPA₂O/SiO₂ = 0,025, Na₂O/SiO₂ = 0,13)

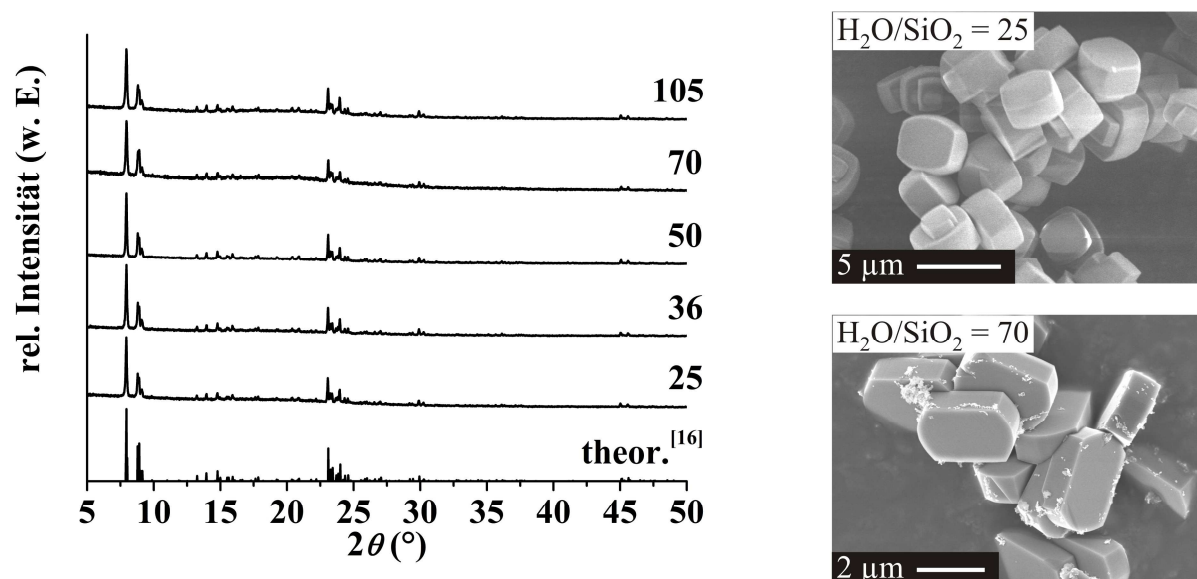
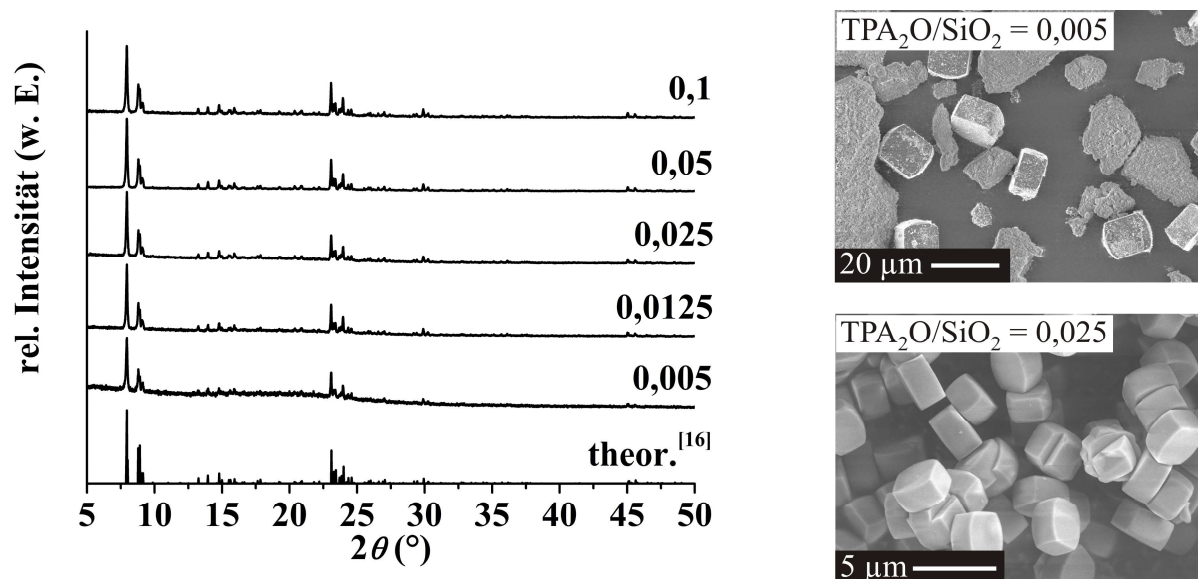


Abbildung A5-1: Röntgenpulverdiffraktogramme von ZSM-5 mit unterschiedlichem H₂O/SiO₂-Verhältnis (links) und REM-Abbildungen ausgewählter Proben (rechts).

Tabelle A5-1: Ergebnisse der Stickstoffadsorption und REM der ZSM-5-Proben mit unterschiedlichem H₂O/SiO₂-Verhältnis.

H ₂ O/SiO ₂	S_{SP-BET} (m ² /g)	V_{mikro} (cm ³ /g)	V_{total} (cm ³ /g)	d_{Part} (µm)
25	389	0,18	0,22	3,2
36	377	0,18	0,22	2,9
50	391	0,19	0,20	2,6
70	256	0,12	0,20	2,0
105	261	0,12	0,18	0,045

TPA₂O/SiO₂-Verhältnis(SiO₂/Al₂O₃ = 400, H₂O/SiO₂ = 36, Na₂O/SiO₂ = 0,13)**Abbildung A5-2:** Röntgenpulverdiffraktogramme von ZSM-5 mit unterschiedlichem TPA₂O/SiO₂-Verhältnis (links) und REM-Abbildungen ausgewählter Proben (rechts).**Tabelle A5-2:** Ergebnisse der Stickstoffadsorption und REM der ZSM-5-Proben mit unterschiedlichem TPA₂O/SiO₂-Verhältnis.

TPA ₂ O/SiO ₂	S_{SP-BET} (m ² /g)	V_{mikro} (cm ³ /g)	V_{total} (cm ³ /g)	d_{Part} (μm)
0,005	159	0,08	0,16	13,3
0,0125	317	0,15	0,19	4,1
0,025	377	0,18	0,22	2,9
0,05	363	0,18	0,21	1,4
0,1	374	0,18	0,22	1,4

Na₂O/SiO₂-Verhältnis

(SiO₂/Al₂O₃ = 400, H₂O/SiO₂ = 36, TPA₂O/SiO₂ = 0,025)

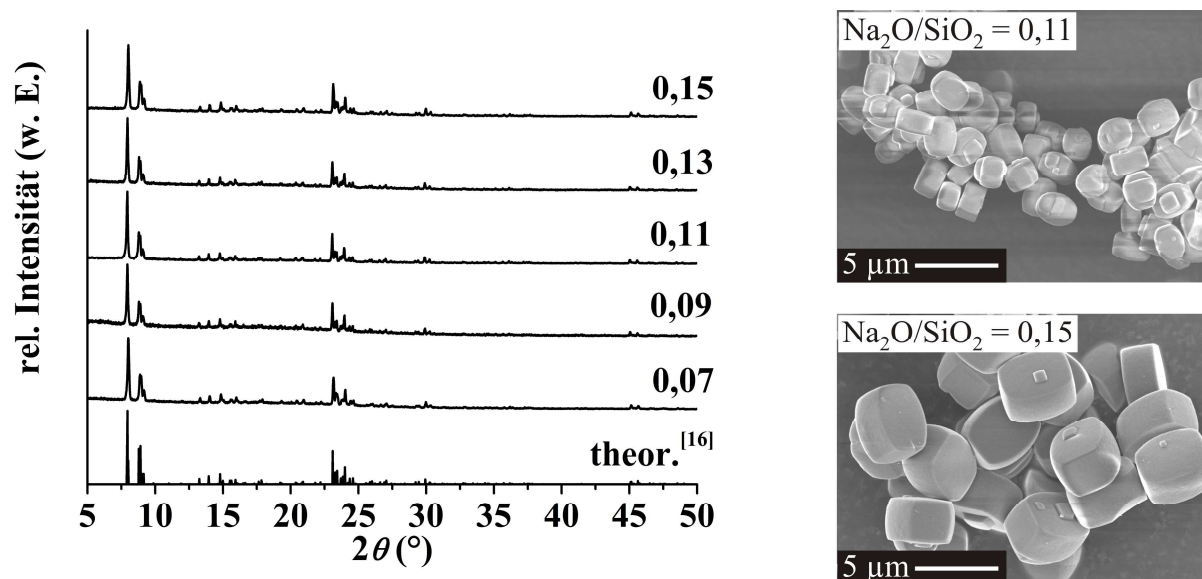


Abbildung A5-3: Röntgenpulverdiffraktogramme von ZSM-5 mit unterschiedlichem Na₂O/SiO₂-Verhältnis (links) und REM-Abbildungen ausgewählter Proben (rechts).

Tabelle A5-3: Ergebnisse der Stickstoffadsorption und REM der ZSM-5-Proben mit unterschiedlichen Na₂O/SiO₂-Verhältnissen.

Na ₂ O/SiO ₂	S_{SP-BET} (m ² /g)	V_{mikro} (cm ³ /g)	V_{total} (cm ³ /g)	d_{Part} (μm)
0,07	354	0,17	0,19	7,7
0,09	387	0,18	0,21	2,3
0,11	389	0,18	0,24	2,5
0,13	377	0,18	0,22	2,9
0,15	361	0,15	0,20	4,6

Anhang 6: Referenz ZSM-5

ZEocat PZ-2 Serie 100 H-Form (Zeochem AG), Pulver

Spezifikation: Teilchengröße: 2 – 8 μm

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 85 - 115$

$\text{Na}_2\text{O} < 0,037 \text{ Gew.}\%$

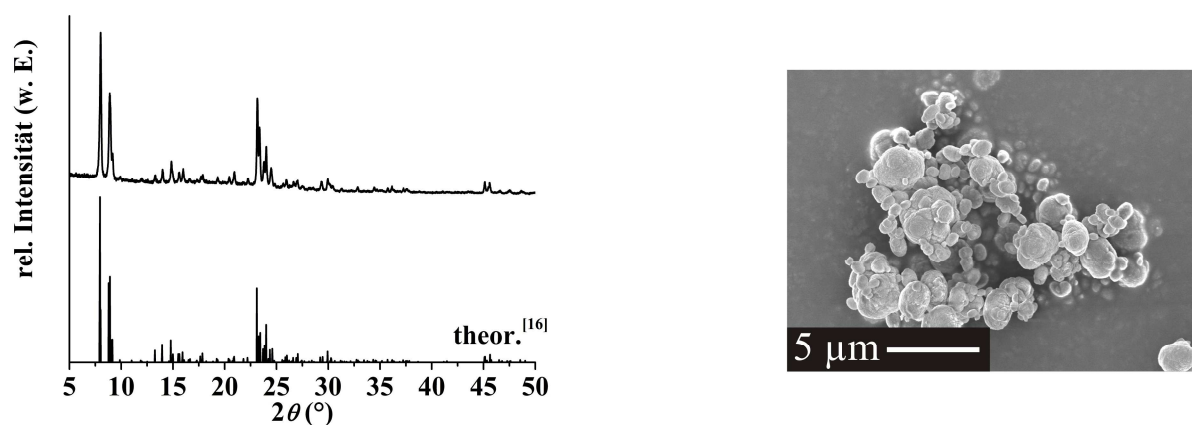


Abbildung A6-1: Röntgenpulverdiffraktogramm (links) und REM-Abbildung (rechts).

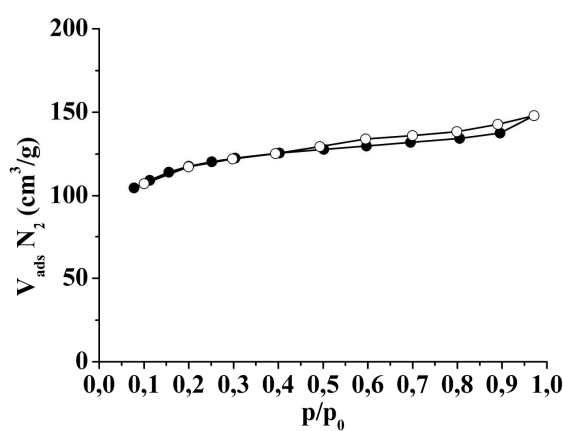


Abbildung A6-2: Stickstoffphysisorptionsisotherme; volles Symbol = Adsorption, leeres Symbol = Desorption. $T_{\text{N}_2} = -196 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tabelle A6-1: Ergebnisse der Elementaranalyse (ICP-OES).

Element (Gew.-%)			
Si	Al	O	Na
52,16	0,94	46,77	0,13

→ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 106$

Tabelle A6-2: Produktselektivitäten im MTO-Prozess.

Selektivität (%)	
Ethen	7,7
Propen	47,5
Buten	2,3
C ₁₋₄ Alkane	26,9
C ₅	9,1
C ₆₊	4,3
Aromaten	2,2
Ethen+Propen+Buten (%)	57,5
Propen/Ethen	6,17

Anhang 7: Umsatzkurven und Selektivitäten der ZSM-5 Proben

SiO₂/Al₂O₃-Verhältnis

(H₂O/Al₂O₃ = 36, TPA₂O/SiO₂ = 0,025, Na₂O/SiO₂ = 0,13)

Tabelle A7-1: Produktselektivitäten von ZSM-5 mit unterschiedlichem SiO₂/Al₂O₃-Verhältnis im MTO-Prozess.

Selektivität (%)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃				
	50	100	200	300	400
Ethen	14,5	14,3	11,5	6,2	4,6
Propen	38,8	37,8	44,5	49,4	47,0
Buten	18,1	20,2	23,0	26,2	25,0
C ₁₋₄ Alkane	8,5	8,0	4,7	2,5	2,0
C ₅	7,3	7,8	7,4	9,6	12,5
C ₆₊	4,9	4,9	4,4	4,2	6,2
Aromaten	7,9	7,0	4,5	1,9	2,7
Ethen+Propen+Buten (%)	71,4	72,3	78,0	81,8	76,6
Propen/Ethen	2,68	2,64	3,87	7,97	10,22

H₂O/SiO₂-, TPA₂O/SiO₂- und Na₂O/SiO₂-Verhältnis

erste Versuchsreihe: **13Na₂O:2,5TPA₂O:100SiO₂:Al₂O₃:3600H₂O**

(Zusammensetzung des Synthesegels)

Tabelle A7-2: Produktselektivitäten von ZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃ = 100) mit unterschiedlichem Wasser-, Templat- und Natriumgehalt im MTO-Prozess.

Selektivität (%)	H ₂ O/SiO ₂			
	36	50	70	105
Ethen	14,3	18,6	19,9	24,0
Propen	37,8	32,5	33,5	33,7
Buten	20,2	15,0	17,2	13,0
C ₁₋₄ Alkane	8,0	12,3	9,2	4,3
C ₅	7,8	6,7	6,9	8,1
C ₆₊	4,9	4,3	3,7	3,9
Aromaten	7,0	10,6	9,6	13,0
Ethen+Propen+Buten (%)	72,3	66,1	70,6	70,7
Propen/Ethen	2,64	1,75	1,68	1,40

Selektivität (%)	TPA ₂ O/SiO ₂			
	0,0125	0,025	0,05	0,1
Ethen	18,5	14,3	14,2	11,9
Propen	35,0	37,8	38,1	40,2
Buten	18,3	20,2	19,2	21,5
C ₁₋₄ Alkane	8,7	8,0	9,1	5,8
C ₅	7,2	7,8	7,7	8,4
C ₆₊	3,8	4,9	5,4	5,0
Aromaten	8,5	7,0	6,3	7,2
Ethen+Propen+Buten (%)	71,8	72,3	71,5	73,4
Propen/Ethen	1,89	2,64	2,68	3,38

Selektivität (%)	Na ₂ O/SiO ₂				
	0,07	0,09	0,11	0,13	0,15
Ethen	17,5	18,9	14,6	14,3	14,9
Propen	37,4	37,4	38,1	37,8	31,7
Buten	21,5	19,9	19,9	20,2	17,5
C ₁₋₄ Alkane	6,9	7,5	7,9	8,0	15,1
C ₅	7,3	6,5	7,9	7,8	8,9
C ₆₊	4,1	4,4	5,7	4,9	7,4
Aromaten	5,3	5,4	5,9	7,0	4,5
Ethen+Propen+Buten (%)	76,4	76,2	72,6	72,3	64,1
Propen/Ethen	2,14	1,98	2,61	2,64	2,13

H₂O/SiO₂-, TPA₂O/SiO₂- und Na₂O/SiO₂-Verhältniszweite Versuchsreihe: **52Na₂O:10TPA₂O:400SiO₂:Al₂O₃:14400H₂O**

(Zusammensetzung des Synthesiegels)

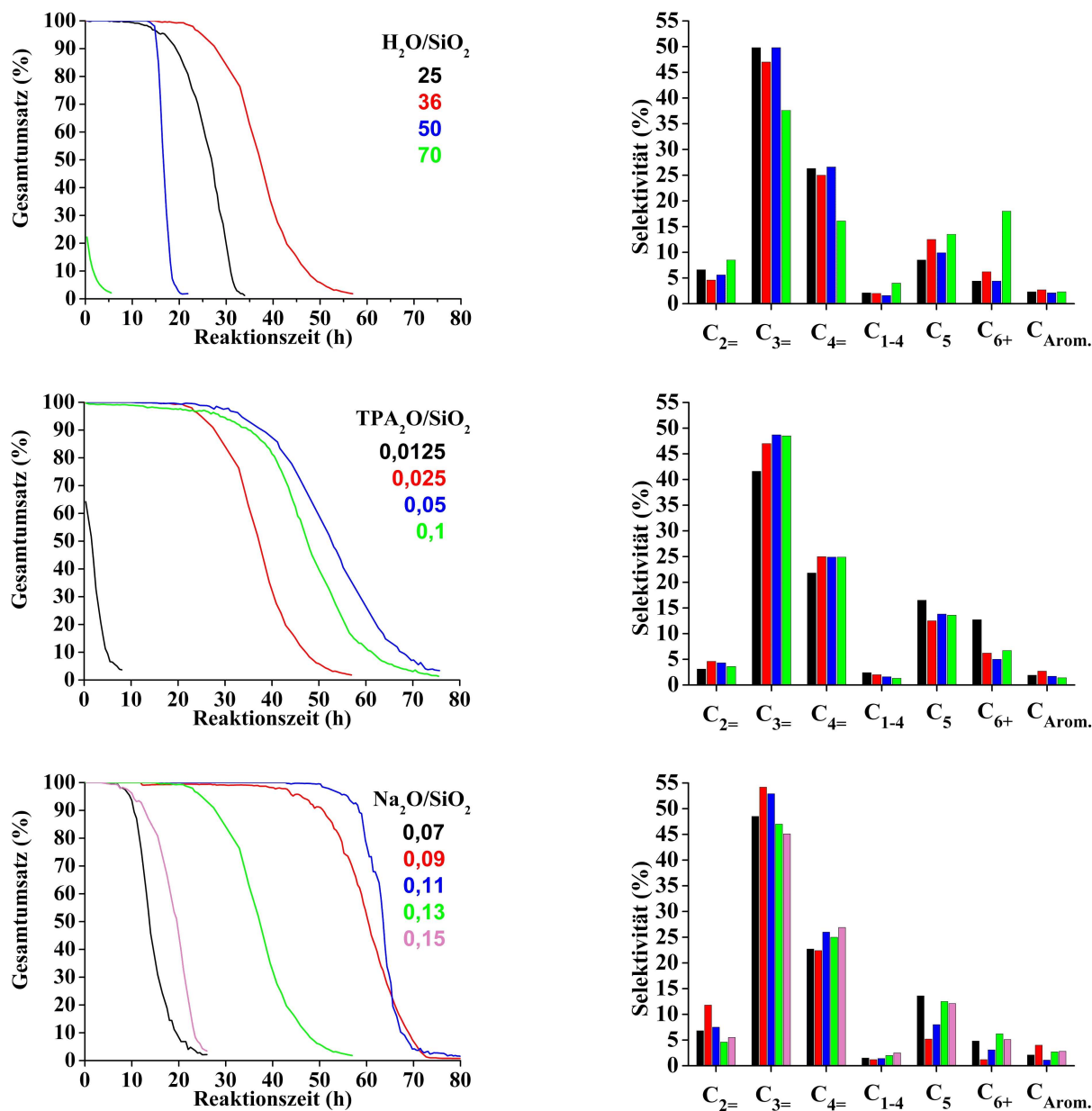


Abbildung A7-1: Gesamtsatzkurven (links) und Kohlenwasserstoffselektivitäten (rechts) von ZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃ = 400) mit unterschiedlichem Wasser-, Templat- und Natriumgehalt.

Tabelle A7-3: Produktselektivitäten von ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 400$) mit unterschiedlichem Wasser-, Templat- und Natriumgehalt im MTO-Prozess.

Selektivität (%)	$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$			
	25	36	50	70
Ethen	6,6	4,6	5,6	8,5
Propen	49,8	47,0	49,8	37,6
Buten	26,3	25,0	26,6	16,1
C_{1-4} Alkane	2,1	2,0	1,6	4,0
C_5	8,5	12,5	9,9	13,5
C_{6+}	4,4	6,2	4,4	18,0
Aromaten	2,3	2,7	2,1	2,3
Ethen+Propen+Buten (%)	82,7	76,6	82,0	62,2
Propen/Ethen	7,55	10,22	8,89	4,42

Selektivität (%)	$\text{TPA}_2\text{O}/\text{SiO}_2$			
	0,0125	0,025	0,05	0,1
Ethen	3,1	4,6	4,3	3,6
Propen	41,6	47,0	48,7	48,5
Buten	21,8	25,0	24,9	24,9
C_{1-4} Alkane	2,4	2,0	1,6	1,3
C_5	16,5	12,5	13,8	13,6
C_{6+}	12,7	6,2	5,0	6,7
Aromaten	1,9	2,7	1,7	1,4
Ethen+Propen+Buten (%)	66,5	76,6	77,9	77,0
Propen/Ethen	13,42	10,22	11,09	13,47

Selektivität (%)	$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$				
	0,07	0,09	0,11	0,13	0,15
Ethen	6,8	11,8	7,5	4,6	5,5
Propen	48,5	54,2	52,9	47,0	45,1
Buten	22,7	22,4	26,0	25,0	26,9
C_{1-4} Alkane	1,5	1,2	1,4	2,0	2,5
C_5	13,6	5,2	8,0	12,5	12,1
C_{6+}	4,8	1,2	3,1	6,2	5,1
Aromaten	2,1	4,0	1,1	2,7	2,8
Ethen+Propen+Buten (%)	78,0	88,4	86,4	76,6	76,7
Propen/Ethen	7,13	4,59	7,05	10,22	8,20

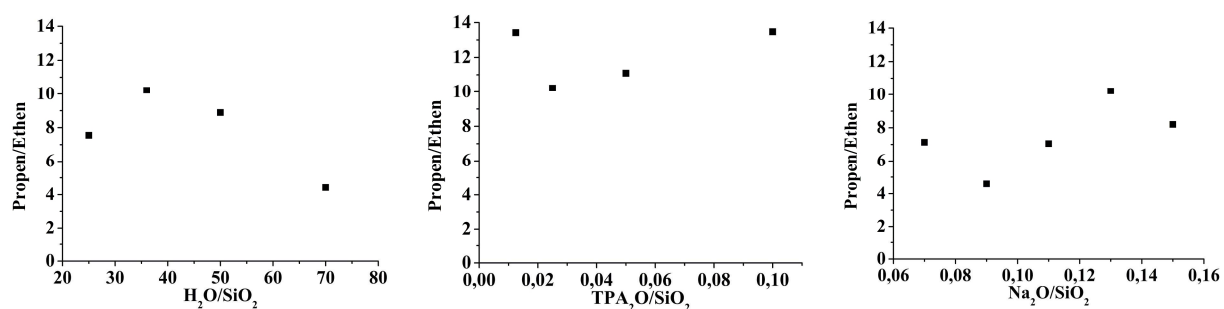


Abbildung A7-2: Propen/Ethen-Verhältnisse von ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 400$) mit unterschiedlichem Wasser-, Templat- und Natriumgehalt.

Partikelgröße

μm -ZSM-5: **52Na₂O:10TPA₂O:400SiO₂:Al₂O₃:14400H₂O**

nm-ZSM-5: **72TPA₂O:400SiO₂:Al₂O₃:9600H₂O**

(Zusammensetzung des Synthesegels)

Tabelle A7-4: Produktselektivitäten von ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 400$) mit unterschiedlichen Partikelgrößen im MTO-Prozess.

Selektivität (%)	Autoklav		Labormikrowelle	
	μm	nm	μm	nm
Ethen	4,6	7,6	4,7	5,3
Propen	47,0	43,6	49,1	48,2
Buten	25,0	27,2	26,0	26,4
C ₁₋₄ Alkane	2,0	4,0	1,6	2,4
C ₅	12,5	10,0	12,5	10,8
C ₆₊	6,2	5,4	4,5	4,3
Aromaten	2,7	2,2	1,6	2,6
Ethen+Propen+Buten (%)	76,6	78,4	79,8	79,9
Propen/Ethen	10,22	5,74	10,45	9,09

11 Publikationsliste

Zeitschriftenbeiträge

- 1.) „Release of molecular hydrogen in the borazine-cyclotriborazane cycle”
T. Heine, G. Seiffert, R. Barthel, A. Grigas, T. Lorenz, *Div. Fuel Chem.* **2006**, 51, 449 – 450.
- 2.) „Synthesis and catalytic properties of microemulsion-derived cerium oxide nanoparticles”
E. Kockrick, C. Schrage, A. Grigas, D. Geiger, S. Kaskel, *J. Solid State Chem.* **2008**, 181, 1614 – 1620.
- 3.) „Synthesis of LiNbO₃ nanoparticles in a mesoporous matrix”
A. Grigas, S. Kaskel, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2011**, 2, 28 – 33.
- 4.) „Semimetallic Paramagnetic Nano-Bi₂Ir and Superconducting Ferromagnetic Nano-Bi₃Ni by Microwave-Assisted Synthesis and Room Temperature Pseudomorphosis”
R. Boldt, A. Grigas, M. Heise, T. Herrmannsdörfer, A. Isaeva, S. Kaskel, D. Köhler, M. Ruck, R. Skrotzki, J. Wosnitza, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, 638, 1 – 10.
- 5.) „Microwave-assisted hydrothermal synthesis of LiMnO₂ and LiCoO₂ cathode materials”
A. Grigas, M. Weinberger, S. Kaskel, *J. Power Sources*, eingereicht.

Posterbeiträge

03. – 05.03.2010 22. Deutsche Zeolith-Tagung, München
 „Tailoring crystal size and surface area of ZSM-5”
 A. Grigas, T. Biemelt, A. Gerds, N. Reger, S. Kaskel
- „IR-accelerated direct synthesis of LiNbO₃ nanoparticles in a mesoporous matrix”
 A. Grigas, S. Kaskel
10. – 12.03.2010 43. Deutsche Katalytiker Tagung, Weimar
 „Einfluss der Morphologie von ZSM-5 im MTO-Prozess“
 F. Schmidt, R. Frind, A. Grigas, T. Biemelt, A. Gerds, S. Kaskel
04. – 09.07.2010 16th International Zeolite Conference, 7th International Mesostructured Materials Symposium, Sorrento, Italien
 „Study of synthesis and ion exchange on LiLSX”
 A. Grigas, A. Gerds, N. Reger, S. Kaskel
- „Synthetic studies of ZSM-5 molar compositions and its selectivity in the MTO process”
 A. Grigas, F. Schmidt, A. Gerds, N. Reger, S. Kaskel
- „Particle size influence of ZSM-5 in MTO-catalysis”
 F. Schmidt, R. Frind, A. Grigas, T. Biemelt, A. Gerds, S. Kaskel
02. – 04.03.2011 23. Deutsche Zeolith-Tagung, Erlangen-Nürnberg
 „Investigation of ZSM-5 molar compositions and its selectivity in the MTO process”
 A. Grigas, A. Gerds, N. Reger, S. Kaskel
05. – 08.06.2011 9th International Symposium on the Characterisation of Porous Solids (COPS), Dresden
 „Demetalation of ZSM-5 and the influence in the MTO process”
 F. Schmidt, A. Grigas, A. Gerds, S. Kaskel

Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Erklärung

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Dresden unter der wissenschaftlichen Betreuung von Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Stefan Kaskel im Zeitraum von September 2008 bis März 2012 angefertigt.

Es haben keine früheren erfolglosen Promotionsverfahren stattgefunden.

Ich erkenne die Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden vom 23. Februar 2011 an.

Dresden, den 21.06.2012

Anett Grigas